



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MAGNETICKÉ TŘÍDĚNÍ POPÍLKŮ A APLIKACE
PRODUKTŮ**

MAGNETIC CLASSIFICATION OF FLY ASHES AND APPLICATION OF PRODUCTS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ľuboš Červený

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

BRNO 2019

BRNO, 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1236/2017 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Luboš Červený**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Magnetické třídění popílků a aplikace produktů

Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- optimalizace aparatury pro magnetické třídění
- magnetické třídění popílků a charakterizace produktů
- ověření použitelnosti produktů ve vybraných aplikacích

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Luboš Červený
student(ka)

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Předložená bakalářská práce se zabývá problematikou magnetické separace popílku a použitelností produktů separace ve výrobě žárovzdorných keramických materiálů. V práci byl použit vysokoteplotní popílek z elektrárny Mělník. Práce hodnotí výsledky magnetické separace při různých nastaveních magnetického separátoru. Dokazuje, že magnetickou separací lze získat frakci částic velice bohatou na železo a frakci částic o toto železo ochuzenou. V práci jsou prezentovány výsledky objemové hmotnosti, prvkového a mineralogického složení, měření žárovým mikroskopem a výsledky distribuce velikosti částic jak neseparovaného popílku, tak jeho obou separátů.

Dále se práce zaměřuje na porovnání využitelnosti neseparovaného popílku a nemagnetického separátu jako přísady v žárovzdorných keramických materiálech. Hodnotí výsledky charakterizace výrobků pomocí XRD a skenovací elektronové mikroskopie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Magnetická separace, magnetický separát, nemagnetický separát, popílek

ABSTRACT

Submitted bachelor thesis is dealing with problematics of magnetic separation of fly ash and utilization of the products of the separation in production of refractory ceramic materials. High temperature fly ash from power station Mělník was used in this thesis. Thesis evaluates results of magnetic separation at different setting of magnetic separator. It proves, that fraction of particles rich in iron as well as fraction depleted by this iron can be obtained by magnetic separation. In this thesis are presented results of volumetric weight, mineralogic element composition, measurements by heating microscope and results of particle size distribution of unseparated fly ash, but also its both separates.

The thesis is focusing on possibilities of utilization as additive in refractory ceramic materials and comparison of their refractory properties. It evaluates results of characterisation of the products using XRD analysis and scanning electron microscopy.

KEYWORDS

Fly ash, magnetic separation, magnetic separate, nonmagnetic separate

ČERVENÝ, L. *Magnetické třídění popílku a aplikace produktů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, 2019. 46 s. Bakalářská práce. Vedoucí práce: doc. Ing. František Šoukal, PhD.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Magnetické třídění popílku a aplikace produktů jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....
(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Františku Šoukalovi, PhD. za přínos pro vypracování této práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Radoslavovi Novotnému, PhD. za jeho obrovskou vstřícnost a odbornou pomoc při plnění cílů této práce.

Obsah

1	Úvod	9
2	Teoretická část	10
2.1	Uhlí	10
2.2	Spalování uhlí	10
2.3	Spalování uhlí na fluidním loži	10
2.4	Vysokoteplotní spalování uhlí	11
2.5	Tuhé zbytky spalování uhlí	11
2.5.1	Tuhé zbytky vysokoteplotního spalování uhlí	12
2.5.2	Fluidní popílek	12
2.5.2.1	Úletový popílek	13
2.5.2.2	Ložový popílek	13
2.5.2.3	Energosádrovec	13
2.5.3	Rozdíly mezi vysokoteplotním a fluidním popínkem	13
2.6	Obsah železa v uhlí	14
2.7	Magnetická separace	15
2.7.1	Typy magnetických separátorů	15
2.7.1.1	Bubnový magnetický separátor BMS	16
2.7.1.2	Pásový bubnový magnetický separátor	16
2.7.2	Poloha magnetů a její vliv na magnetickou separaci	17
2.8	Žárovzdorná keramika	18
2.8.1	Klasifikace žárovzdorné keramiky	19
3	Experimentální část	20
3.1	Magnetická separace popílku	20
3.1.1	Princip	20
3.1.2	Popis laboratorního zařízení	20
3.1.2.1	Separční válec	21
3.1.3	Suroviny a chemikálie	24
3.1.4	Objemová hmotnost	24
3.1.5	Příprava vzorků pro XRD	24
3.1.6	Distribuce velikosti částic	24
3.1.7	Prvkové složení	24

3.1.8	Příprava vzorků pro žárovou mikroskopii a žárové zkoušky	25
3.2	Aplikace produktů v žáromateriálech	25
3.2.1	Příprava vzorků	25
3.2.2	Příprava vzorků pro XRD	25
3.2.3	Příprava vzorků pro SEM	26
4	Výsledky a diskuze	27
4.1	Výsledky magnetické separace	27
4.1.1	Vliv parametrů separátoru na účinnost magnetické separace	27
4.1.2	Vliv vlhkosti popílku na účinnost magnetické separace	30
4.2	Produkty magnetické separace	31
4.2.1	Objemová hmotnost	31
4.2.2	Distribuce velikosti částic	32
4.2.3	Prvkové složení	33
4.2.4	Mineralogické složení	33
4.2.5	Žárovzdornost	34
4.3	Aplikace produktů separace v žáromateriálech	36
4.3.1	Charakterizace vzorků po výpalu	36
4.3.1.1	Barevná změna po výpalu na 1200 °C	36
4.3.1.2	Barevná změna po výpalu na 1650 °C	37
4.3.1.3	Mineralogické složení vzorků po výpalu	38
4.3.1.4	Skenovací elektronová mikroskopie vzorků po výpalu	38
5	Závěr	44
	Literatura	46
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	49

1 ÚVOD

Současná společensko-ekologická situace v oblasti energetiky a průmyslu vyvíjí pořád větší tlak na další využívání a zhodnocování odpadů, které tato odvětví produkují. Množství vznikajících odpadů v těchto odvětvích jsou nezanedbatelná a v rámci rozvoje trvalé udržitelnosti výrob, je jejich další zhodnocování potřebné. Teplárny a spalovny uhlí jsou producenty velkého množství energetických odpadních produktů. Jako je popílek, struska a energosádrovec. V současné době jsou nespalitelné tuhé zbytky spalování uhlí ekologickou zátěží pro životní prostředí. Deponování těchto odpadů vede k zabírání cenné orné půdy a znečišťování životního prostředí v okolí deponií.

Tématem bakalářské práce je magnetická separace popílku a další zhodnocování produktů separace zejména v keramické technologii. Keramický průmysl využívá v drtivé většině přírodní suroviny, kterých zdroje jsou omezené. Vědci se zabývají již řadu let výzkumem alternativních surovin při výrobě keramiky. Klasický vysokoteplotní popílek je nejčastěji zmiňovanou surovinou vhodnou např. v cihlařské výrobě.

Vysokoteplotní popílek je potenciální surovinou pro keramické žaomateriály, která je již vypálená a není ji nutné před použitím tepelně upravovat, ale obsahuje železo, které je díky tvorbě nízkotajících eutektik nežádoucí. Magnetickou separací oddělená magnetická část je pak použitelná jako surovina pro výrobu keramických magnetitových materiálů, používaných v průmyslových tepelných agregátech k rekuperaci tepla nebo např. jako akumulární prvky domácích kamen a pecí. Nemagnetická část jako levná surovina pro výrobu základních žárovzdorných výrobků.

Popílek produkovaný v uhelných elektrárnách a teplárnách se jeví také jako zajímavý zdroj magnetitu, který lze magnetickou separací z popílku odstranit. Již nyní se část produkovaných popílků využívá hlavně ve stavebnictví, zejména jako příměsí zlepšující vlastnosti betonu a jako náhrada cementu v různých aplikacích, a to díky hydraulickým schopnostem popílků.

Zpracování uhlí v energetice má v České republice důležité místo jak v dnešní době, tak i v budoucnu. Plošnému využívání popílku brání jejich rozdílné složení, které se liší z důvodu rozdílného složení vstupní suroviny, v závislosti na technologii spalování. Jednotlivé technologie se liší teplotou spalování a formou paliva.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Uhlí

Uhlí je vrstevnatá hornina organického původu vzniklá nahromaděním převážně rostlinných zbytků v oblastech mírného pásu. Podle geologického stáří ložiska rozlišujeme tři druhy uhlí: hnědé uhlí, černé uhlí a antracit. Stáří ložiska určuje stupeň prouhelnění jeho organické složky a roste s rostoucím obsahem uhlíku a s klesajícím obsahem prchavé hořlaviny. [1]

Až 90 % fosilní energie je uloženo v zásobách uhlí, zatímco kapalná a plynná fosilní paliva představují pouze zbylých 10 %. Po světě jsou zásoby uhlí rozmístěny mnohem rovnoměrněji než u kapalných a plyných fosilních paliv – zemní plyn (převážně Ruská federace) a ropy (převážně Blízký východ). Zásoby uhlí se odhadují přibližně na 300 let, zásoby plynu přibližně na 100 let a zásoby ropy přibližně jen na 50 let. Tyto hodnoty jsou pouze orientační a přibližné. Jak jsme mohli několikrát v průběhu posledních pár let zaznamenat, s příchodem nových technologií těžby a novými objevy se tyto čísla mění. Nicméně je velice patrné, že zemní plyn a ropa budou spíše krátkodobou záležitostí lidské historie, naproti tomu uhlí se využívá již stovky let a pravděpodobně také další stovky let bude. [1]

V průběhu lidské historie si uhlí získalo nezaměnitelný význam v různých odvětvích průmyslu. S příchodem nových technologií využití, lze uhlí a odpady z jeho zpracování využívat mnohem efektivněji než v minulosti. Maximální využití potenciálu uhlí v energetice a v průmyslu je velice důležité z hlediska naší budoucnosti.

2.2 Spalování uhlí

Nejstarším a nejčastějším způsobem využití uhlí je jeho spalování. Spalovací proces funguje na principu exotermní reakce uhlíku z uhlí s kyslíkem z ovzduší. Hlavním produktem vedle oxidu uhličitého a vodní páry je teplo. Kromě zmíněných produktů se vytváří ještě odpad v podobě oxidu siřičitého, směsi oxidů dusíku a popílku, který vzniká z nečistot uhlí. S popílkem se dostává do atmosféry rovněž stopové množství radioaktivních látek a těžkých kovů. [2]

Průběh spalování uhlí má několik fází a celý proces je ovlivněn mnoha důležitými faktory. Pro co nejúčinnější průběh spalování a využití výhřevnosti dochází ke zdokonalování ohnišť, což dokazuje přechod od původních roštových typů na typy efektivnější. Díky vzniku nových technologií se minimalizuje i množství škodlivých látek, které jsou při spalování vypouštěny do ovzduší. [2]

2.3 Spalování uhlí na fluidním loži

Spalování uhlí na fluidním loži využívá transport spalovaných částic uhlí proudem vzduchu, při kterém dochází k lepšímu přenosu tepla, okysličení. Popel je kontinuálně vynášen proudem vzduchu. [3]

Jednou z nesporných výhod spalování uhlí na fluidním loži je možnost odsíření už přímo ve spalovací komoře kotle přidáním vhodných aditiv. Jako nejčastější aditivum se používá vápence do paliva. Odpadá tedy nutnost přidávat za fluidní kotel dodatečnou odsiřovací jednotku. Účinnost odsíření spalin se pohybuje od 40 % do 95 % podle typu použitého kotle, množství přidávaného vápence nebo dolomitu. V neposlední řadě i od kvality promísení paliva s aditivem. [3]

Odsířené spaliny na konci kotle mohou mít v důsledku nižšího rosného bodu nižší teplotu. Fluidní kotle mají proto nižší komínovou ztrátu. Další výhodou spalování uhlí na fluidním loži je, že díky nízké teplotě spalování ve fluidní vrstvě (850 °C) a odstupňovanému přívodu vzduchu do ohniště způsobuje nižší vznik škodlivých oxidů dusíku NO_x. Jednou z nevýhod fluidního spalování je nutnost zajistit potřebnou granulometrickou strukturu paliva. [3]

2.4 Vysokoteplotní spalování uhlí

Je klasický způsob spalování uhlí při vysoké teplotě 1150–1750 °C. Na principu vysokoteplotního spalování uhlí pracuje většina elektráren v České republice. Používaných technologií takového spalování je několik a vzájemně se liší konstrukcí ohniště a používanou formou či druhem paliva. Mezi nepoužívanější technologie spalování patří [3]:

- Roštové kotle: pro spalování kusového uhlí a biomasy.
- Práškové kotle: pro spalování mletého uhelného prachu s výtavným nebo granulačním ohništěm.

2.5 Tuhé zbytky spalování uhlí

Kromě tepelné energie a spalin je dalším produktem spalovacího procesu popílek a struska. V České republice zastupuje produkce tepelné a elektrické energie z uhlí pořád svoje silné místo. S tím souvisí i poměrně vysoká produkce popílků, ze kterých se většina v současné době skládá a nenalézá dalšího využití. V současné době je vynakládána velká snaha o co největší využití těchto odpadů jako druhotných surovin. Nalézt využití pro popílek je velice komplikované, poněvadž složení popílků se mění a je závislé na ložiska uhlí, ze kterého popílek pochází. Každé ložisko uhlí má své vlastnosti a ty se často mění s probíhající těžbou. Faktor měnění se ložiska zabraňuje tedy možnému unifikovanému řešení, jak hospodárně využít takto produkované popílků. Je tedy nutné ke každému zdroji popílků přistupovat osobitně. [1]

Kromě chemického složení spalovaného uhlí má významný vliv na jeho mineralogické vlastnosti také teplota spalování uhlí a atmosféra spalování (oxidační nebo redukční). Na technické parametry spalovacího zařízení je vázaná teplota spalování. Konstrukce spalovacího zařízení ovlivňuje vznik minerálních novotvarů a měla by být „šitá na míru“ pro daný typ spalovaného uhlí. [4]

Mineralogické složení daných popílků z výtavních, práškových nebo granulačních kotlů je dáno obsahem minerálních látek jako například aluminosilikáty, silikáty, minerály železa, akcesorické minerály (např. křemen a cristobalit), karbonátové minerály (např. kalcit a siderit). Na podmínkách spalování a zbytků nespáleného uhlí závisí také obsah skelné fáze. [4]

Základními fyzikálními vlastnostmi popílků, které určují další směr jejich využitelnosti je zrnitost, objemová a sypaná hmotnost, zhutnitelnost, tvrdost, tavitelnost a nabobtnání. [4]

Dle normy ČSN EN 206-1 je popílek pro betonové výrobky produktem spalování práškového černého, hnědého uhlí a antracitu. Je zachycován v mechanických nebo elektrostatických separátorech z plynů na jemný zrnitý prášek. Popílek je ve své podstatě tedy odpad a jako odpad často vykazuje proměnlivé chemické, mineralogické i granulometrické vlastnosti složení. [5]

2.5.1 Tuhé zbytky vysokoteplotního spalování uhlí

Vysokoteplotní popílky vznikají při spalování uhlí při teplotách 1200–1700 °C v práškovém ohništi. Nespálitelné zbytky jsou tvořeny z 80 % úletovými popílky, zbytek je struska a energosádrovec. Při spalování je nutné zajistit odsiřování spalin, které zaručí přídavek vápna nebo vápence. Produktem reakce oxidů síry SO_x s vápencem je nejčastěji dihydrát síranu vápenatého (sádrovec). [6]

Z krystalografického hlediska je obsah vysokoteplotních popílků tvořen zejména Beta křemenem a mullitem. Látky zásadě ovlivňující reaktivitu popílku s vápnem a cementem jsou pak obsažené v amorfni fázi a svým složením jsou blízké mullitu (ten může tvořit celkově více než 50 %). Díky vysokému obsahu oxidu křemičitého (40–65 %) vykazují vysokoteplotní popílky kyselý charakter, liší se zejména množstvím CaO, kdy vyšší obsah tohoto oxidu mají popílky vzniklé ze spalování hnědého uhlí. [7]

Vysokoteplotní popílek s vodou nereaguje, a tudíž sám o sobě nevykazuje hydraulické vlastnosti. Avšak ve směsi s hydroxidem vápenatým reaguje podobně jako cement. Tuto vlastnost nazýváme pucolanita a ve velké míře se liší v závislosti na složení popílku. [7]

Utuhnutím taveniny vznikají částice popílku obsahující krystalickou fázi tvořenou mullitem, křemenem, hematitem a magnetitem, amorfni fázi SiO_2 , zbytky nespáleného uhlí a další nečistoty. Díky vysoké teplotě se tyto částice formují kvůli povrchovému napětí do kulových částic dvou typů. První typ je cénosfér, dutých kulových částic. Druhý typ je plerosfér, dutých kulových částic vyplněných cénosférami. [8]

2.5.2 Fluidní popílek

Ve fluidních ohništích při spalovací teplotě 850 °C vznikají fluidní popílky. Na rozdíl od způsobu vzniku vysokoteplotního popílku nedochází při spalovací teplotě 850 °C k protravování částic popílku a zrna zůstávají porézní. Kvůli odsiřování jsou do prostoru ohniště přidávány alkalické aditiva, a proto fluidní popílek obsahuje vysoký obsah vázané síry (jako SO_3 , až 30 %) a volného vápna CaO (až 25 %). Základní mineralogické složení fluidního popílku je uvedeno v tabulce. Za povšimnutí stojí rozdíl v hodnotách obsahu hematitu a magnetitu. Ložový popel obsahuje několikanásobně více magnetických částic nežli jemný popílek úletový (Tab. 1). [2]

Tab. 1. Základné mineralogické složení fluidních popílků. [9]

Fáze	Ložový popílek [%]	Úletový popílek [%]
Hematit	7,5	1,5
Magnetit	2,5	1,6
Křemen	12	21
Albit	-	0,6
Anhydrit	31,5	33,6
Volné vápno	3,8	12,4
Kalcit	3,6	-
Muskovit	1,4	-
Gehlenit	-	7,8
Amorfni fáze	37,8	21,5
Síra	13,4	19,5
LOI	2	3,7

Popílký z fluidního spalování můžeme dělit podle místa odběru na:

- Popílek úletový (filtrový)
- Popílek ložový

2.5.2.1 Úletový popílek

Úletový popílek (FFA – fluidized fly ash) je spálená částice, která opouští fluidní vrstvu úletem se spaliny komínovou částí kotle, a to důvodu své nízké hmotnosti. Poté je odloučena od spalin v elektrostatickém odlučovači. Jde tedy o materiál velice jemný a lehký. Od ložového popela jej odlišuje zejména podíl volného vápna (Tab. 1), které je s obsahem anhydridu hlavním nositelem pucolánových vlastností. [2]

2.5.2.2 Ložový popílek

Ložový fluidní popílek je hrubozrnný materiál, který při spalování ve fluidním ohništi klesá do spodní části kotle, kde propadáva roštem a je odloučen. Jeho částice jsou tedy hrubší a těžší, protože putují proti fluidní vrstvě. Pro další použití je nutné jeho rozemletí. [2]

2.5.2.3 Energosádrovec

Energosádrovec je surovina vznikající v procesu odsiřování při výrobě elektrické energie v uhelných elektrárnách. Nejvíce používaným způsobem odsiřování kouřových plynů je tzv. metoda mokré vápencové vypírky. Používá se vodní suspenze jemně mletého vápence. V absorberu (nádobě o průměru 15 m a výšce 40 m) procházejí kouřové plyny několikastupňovou sprchou rozstřikující vápencovou suspenzi. Oxid siřičitý obsažený ve spalinách reaguje s vápencem. Produktem tohoto procesu je dihydrát síranu vápenatého – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tzv. energosádrovec, který se využívá zejména při výrobě sádrokartonu a sádry (anhydritu). Energosádrovec nachází své užití také při výrobě cementu jako regulátor doby tuhnutí či aktivátor postupu tvrdnutí pórobetonu. [10]

Parametry energosádrovce [11]:

Konzistence – jemný prášek

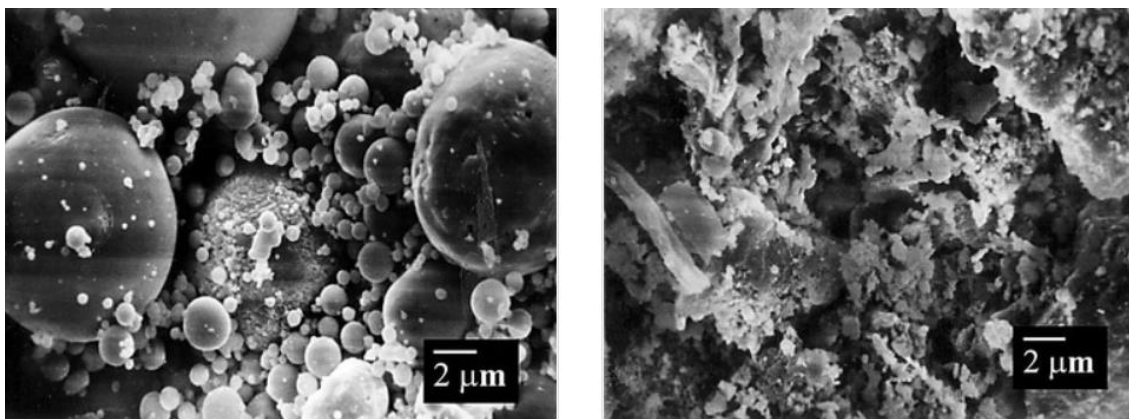
Vlhkost – 6 až 10 %hm.

Sypná hmotnost – 950 až 150 kg/m^3

Roční produkce – 75 000 tun

2.5.3 Rozdíly mezi vysokoteplotním a fluidním popílkem

Mezi klasickým vysokoteplotním popílkem a novějším popílkem fluidním jsou rozdíly v morfologii (Obr. 1), chemickém složení i v mineralogickém složení. Zatím co vysokoteplotní popílek vykazuje zpravidla pouze pucolánovou aktivitu, fluidní popílký tvrdnou a tuhnu nedefinovatelně již po pouhém smíchání s vodou bez dalších přísad a příměsí. Za pojivové vlastnosti fluidního popílký je zodpovědný přítomný anhydrid (až 20 hm.%) a volné vápno, které je měkce pálené, a tudíž velice reaktivní. [5]



Obr.1: Morfologie vysokoteplotního (vlevo) a fluidního (vpravo) popílku. [12]

2.6 Obsah železa v uhlí

Všechny druhy popílků, z granulačních, fluidních nebo práškových kotlů, obsahují železo. Z tohoto obsahu tvoří určitý podíl minerální novotvar – magnetit. V popílku je prorostlý jalovinovými složkami, které ve spalovaném uhlí tvoří polovinu. Čistý magnetit Fe_3O_4 obsahuje 77 % železa. [13]

Dle svého původu spalované uhlí obsahuje [14]:

- Fe ve formě sulfidů železa např. markanzínu, pyritu a pirhotínu.
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ v jílovitých složkách, které se při teplotě spalování vyšší než 200°C mění na Hematit a se zvyšující se teplotou v redukční atmosféře spalování se dále mění na magnetit Fe_3O_4 , popřípadě na kovové železo.
- Fe organického původu.

Na množství magnetitového železa jako jedné z potenciálních úžitkových složek, má zásadní vliv způsob spalování, kde přebytek spalovacího vzduchu je určujícím parametrem pro oxidační stupeň železa. Průběh změn minerálů železa nemusí být úplný, protože čas působení teploty a atmosféry je krátkodobý. Forma, v níž se železo v uhlí vyskytuje, bude určujícím parametrem pro magnetickou separovatelnost této složky popsané v experimentální části. [14]

Úžitkový význam mají jenom ty oxidy železa, které [15]:

- Mají magnetické vlastnosti a s použitím magnetické separace je možné je zkoncentrovat v separátu.
- Je možné je magnetickou separací zkoncentrovat tak, že jejich koncentrace odpovídá přibližně obsahu železa v koncentrátech z přírodních železných rud.
- Z hlediska chemického složení jsou vhodnou kovonosnou přísadou do vsázky určené pro hutnické zpracování.
- Nesplňují předchozí bod, ale mají reologické vlastnosti, které mohou najít své užití při tvorbě těžké suspenze při rozdružování uhlí.

Z tohoto pohledu je nejvýznamnější složkou obsah magnetitu, který se v kolísavém množství vyskytuje v každém popílku. [15]

2.7 Magnetická separace

Magnetická separace je proces odlučování částic vykazujících magnetické vlastnosti. Společně s generátory elektrické energie a elektrickými motory se jedná o jedno z největších průmyslových odvětví využívající magnetismus. Magnetická separace je tedy určena zejména na odloučení nežádoucích magnetických látek a železa, jejichž obsah v hotových výrobcích, polotovarech nebo surovinách není žádný. Jedná se zejména o potravinářský, chemický a farmaceutický průmysl. Do procesu výroby se mohou magnetické částice dostávat mnoha způsoby (matky, šrouby, špony během drcení nebo magnetický podíl už ve vstupních surovinách) a mohou zapříčinit nemalé problémy. Může dojít k poškození technologických zařízení nebo kontaminaci výrobků. Další potenciální aplikace magnetické separace jsou například v odvětví životního prostředí a kontroly znečištění nebo separace magnetického podílu z odpadních surovin, který může dále nacházet své využití. [16]

Základní vlastností charakterizující magnetické vlastnosti materiálů je susceptibilita. Materiály s nízkou hodnotou magnetické susceptibility se nazývají diamagnetické a materiály s vysokou hodnotu magnetické susceptibility se nazývají paramagnetické. [17]

Vlastnosti popílku podmiňují volbu způsobu získávání magnetitového železa z popílku. Testy v laboratoři prokázaly, že je možné magnetitové železo zakoncentrovat suchou a mokrou nízko-intenzitní magnetickou separací na víc než 50 % podílu železa. Samotný výběr postupu magnetického rozdělování je podmíněn poznatky o využitelnosti daného produktu z jednotlivých způsobů úprav [13].

Získávání magnetického podílu je možné [13]:

- Suchou nízko-intenzitní magnetickou separací.
- Mokrou nízko-intenzitní magnetickou separací.
- Bez flotace spálitelných látek – zbytků nespáleného uhlí.
- S předřazenou flotací – flotací spálitelných látek, tedy kombinovaná technologie s mokrou nízko-intenzitní magnetickou separací popílku.
- Suchou magnetickou separací popílku s následnou flotací spálitelných látek.

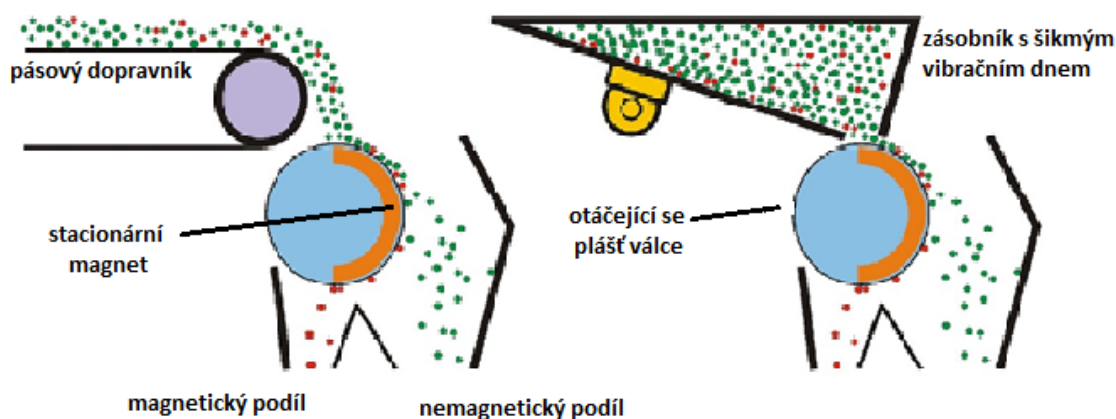
V polské elektrárně Siersza byla konce roku 1984 uvedena do provozu úpravovna popílku s kapacitou 10 kt magnetitového separátu ročně. Jde o mokrou magnetickou separaci. Dle analýz Energoprojektu je tohle zařízení ekonomické už při 1 % úbytku popílku z celkové produkce elektrárny (úspora polnohospodářské půdy, udržování odkladiště atd.). [15]

2.7.1 Typy magnetických separátorů

Existuje spousta různých zařízení pro magnetické odlučování. Jednotlivé typy se od sebe liší typem magnetického separátoru, účelem separace, schopností separovat určitý druh a velikostí částic. Liší se i svými nároky na obsluhu, nebo jestli zařízení magneticky separuje kapalinu nebo suchý sypký materiál. V následujících podkapitolách jsou popsány typy magnetických odlučovačů, které jsou vhodné pro náš záměr separovat magnetický podíl z popílku. A to pokud možno v co největším množství, za co nejkratší čas a s co nejnižší mírou obsluhy.

2.7.1.1 Bubnový magnetický separátor BMS

BMS separátory se používají k plynulému odloučení nežádoucích magnetických částic (většinou trampového železa). Tento typ zařízení dokáže zbavit magnetických částic granulované, vláknité, práškové, ale i hrubší materiály silně znečištěné železem nebo jiným magnetickým materiálem. Sypký materiál je dopravován za pomoci vibračního dopravníku nebo přímým násypem materiálu do separátoru, často přímo na plášť magnetického bubnu, který se otáčí (Obr. 2). Separace probíhá na principu přitažlivosti magnetického pole, které je vytvářeno pomocí vysoko-intenzivních permanentních magnetů pevně ukotvených na jednom místě uvnitř rotujícího pláště bubnu. Magnetická fáze materiálu je přitahována tímto magnetem, zatímco nemagnetický podíl pokračuje po plášti bubnu ve směru dráhy letu, který je dán rychlostí otáčení bubnu a gravitací. Přitahovaná magnetická fáze je dopravována pohybem pláště do spodní části bubnu, kde končí působení magnetického pole permanentního magnetu uvnitř bubnu. Tady magnetické částice odpadávají do zásobníku nebo na další dopravník. Bubnový separátor dokáže oddělit částice až na tři výsledné fáze. A to na nejvíc magnetický, středně magnetický a nemagnetický materiál. Separátor dokáže také odstranit velice jemné a malé magnetické částice, ale jen na úkor snížení kapacity podání vstupního materiálu dopravníkem (méně materiálu a delší čas na separaci). Bubnové separátory mají nízkou instalační výšku, čistí se automaticky a kontinuálně a lze je užívat jak na mokré tak i suché třídění. Pokud je požadavek na odseparování co nejčistšího magnetického podílu je možné instalovat víc bubnů pod sebou, kdy na prvním bubnu s nejsilnějším magnetem dojde k separaci všech částic, které vykazují i minimální magnetický charakter. Na druhém bubnu, který obsahuje slabší magnet, dojde k rozdělení částic na ty s nejvyšší magnetickou aktivitou a ty s nejmenší. [18] [19] [20]

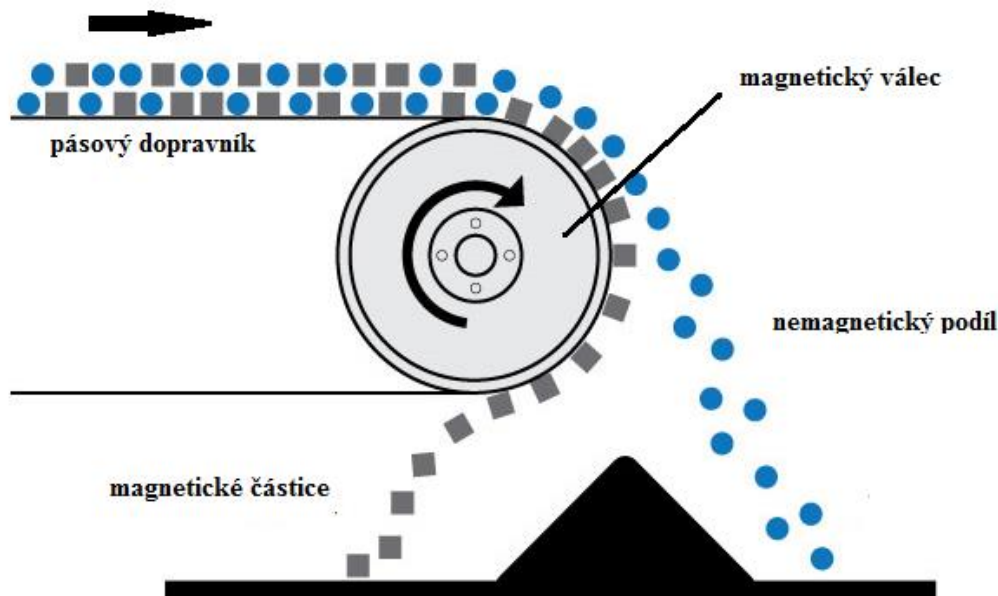


Obr. 2: Bubnový magnetický odlučovač s pásovým a vibračním dopravníkem. [32]

2.7.1.2 Pásový bubnový magnetický separátor

Jedná se o pásový dopravník, na který je ve souvislé vrstvě nanášen sypký materiál určený pro magnetickou separaci. Vrstva neseparovaného materiálu je dopravníkem přepravena na místo, kde se nachází magnetický válec ve kterém jsou feritové magnety, elektromagnety nebo může být osazen velice silnými neodymovými magnety NdFeB. Kovové nebo magneticky aktivní částice jsou magnetem přitahovány k pásovému dopravníku a přidrženy na pásu, zatímco nemagnetický podíl pokračuje ve směru dráhy

letu (Obr. 3). Magnetické částice jsou dopraveny až za osu magnetického válce, kde dojde k jejich oddělení od pásu a odpadávají do sběrné nádoby nebo na další dopravníkový pás. Aby byla účinnost separátoru co nejvyšší, je nutné zajistit rovnoměrné rozložení separovaného materiálu na dopravníku, a to v ne moc hrubé vrstvě. [21]



Obr. 3: Schéma pásového, bubnového, magnetického separátoru. [21]

2.7.2 Poloha magnetů a její vliv na magnetickou separaci

Základní dizajn všech magnetických bubnových separátorů je velice podobný. Jednotlivé bloky permanentních magnetů jsou uspořádány uvnitř válce nebo bubnu stacionárně nebo ojedinele i polohovatelně. Zatímco feritové magnety jsou používány v konvenčních nízko-intenzitních separátorech, je možné použít i vysoko-intenzitní permanentní magnety, které mají větší účinnost. Elektromagnety můžeme najít v průmyslové praxi jenom sporadicky. Magnety jsou uloženy ve dvou typech orientací v závislosti na aplikaci. Magnetické jádro tvoří tři až devět magnetů střídající se polaritou v úhlu od 90° do 120° . [22]

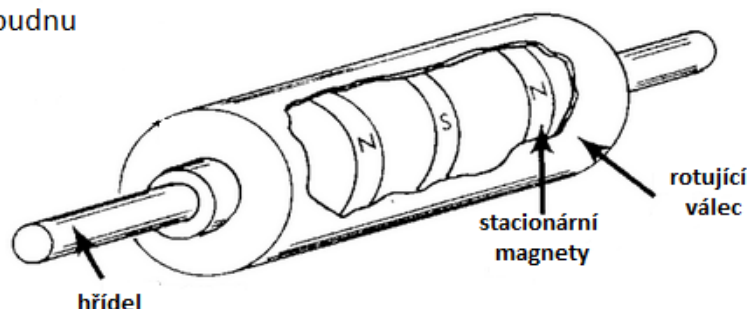
Radiální uspořádání magnetů:

Při tomto uspořádání magnetů se polarita střídá přes celou šíři válce a ve všech místech mají magnety stejný obvod (Obr. 4). Radiální uspořádání nalézá svůj význam při odlučování větších kusů železa a magnetických částic v provozech, kde je zapotřebí udržovat rychlý chod. [22]

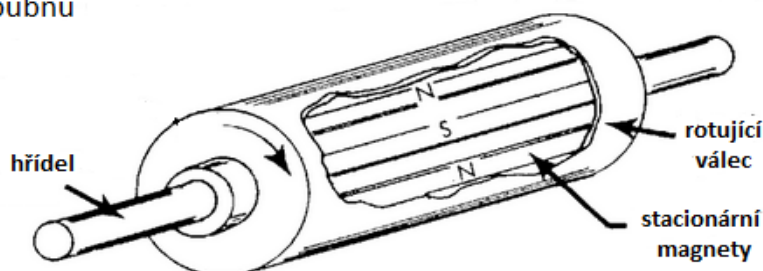
Axiální uspořádání magnetů:

Při tomto uspořádání magnetů se polarita střídá podél obvodu válce a v jeho šířce je uniformní (Obr. 4). Axiální orientace magnetů je vhodná pro odseparovávání malých a jemných magnetických částic. Má tedy mnohem vyšší citlivost k rozeznávání magnetických částic a také vyšší účinnost nežli radiální uspořádání magnetů. [22]

Radiální pole: magnety jsou řazeny střídavě v celé šířce bubnu



Axiální pole: magnety jsou řazeny střídavě po obvodu bubnu



Obr. 4: Ukázka uspořádání permanentních magnetů uvnitř magnetického válce. [22]

2.8 Žárovzdorná keramika

Jak již z názvu vyplívá žárovzdorné keramické výrobky jsou schopné odolávat trvale vysokým teplotám a namáhání s tím spojeným. Nejvyšším předpokladem pro jejich využití je dostatečná žáruvzdornost a dostupnost surovin za přijatelné ceny. Velký podíl žárovzdorných materiálů je tvořen oxidy a jejich kombinacemi. Jsou tu, kromě základního oxidu přítomny, také některé další oxidy. Ty se základním oxidem tvoří vícesložkovou soustavu. Od ostatních keramik se žárovzdorná keramika odlišuje zejména mikrostrukturou, fyzikálními a chemickými vlastnostmi a především hlavním kritériem, žáruodolností. Pro tuto vlastnost je předpokladem vysoký bod tání, který je zabezpečen použitím vhodných oxidů. Na chemicko-mineralogickém složení jsou závislé vlastnosti žárovzdorných výrobků. Tyto vlastnosti se mohou lišit v závislosti na kvalitě surovin nebo podle použité technologie. A proto je nesmírně důležitý správný výběr surovin a následné dodržování technologických postupů. Za nejdůležitější vlastnosti žárovzdorné keramiky považujeme únosnost v žáru, žáruodolnost, odolnost proti náhlým změnám teploty, objemová stálost a odolnost vůči korozi. Žárovzdorné materiály jsou dodávány v různých tvarech, tzv. tvarovky, nebo jako zrněné směsi. Do požadovaných tvarů jsou tvarovky vyráběny z vhodných surovin lisováním a zpevňovány jsou následným výpalem při vysoké teplotě. Výjimku tvoří nepálené tvarovky, které jsou vázané chemicky. [23] [24] [25]

2.8.1 Klasifikace žárovzdorné keramiky

Žárovzdornou keramiku lze klasifikovat na základě např. fyzikálních a chemických vlastností. [23]

Podle chemických vlastností je lze dělit na výrobky [23]:

- Kyselé – šamot, dinas a j.
- Zásadité – dolomit, magnezit a j.
- Uhlíkové a chromitové výrobky a j.

Klasifikovat žárovzdorné výrobky lze také podle tepelného zpracování [23]:

- Výrobky nepálené
- Výrobky pálené
- Výrobky tavené
- Výrobky lisované za tepla (žárolisované)

Dále můžeme žárovzdorné výrobky členit dle žáruvzdornosti [23]:

- Vysokožáruvzdorné – nad 2000 °C
- Velmi žáruvzdorné – do 2000 °C
- Obyčejné – do 1700 °C

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Magnetická separace popílku

3.1.1 Princip

Principem laboratorního zařízení pro magnetickou separaci popílku je interakce magnetického pole s feromagnetickými částicemi obsaženými v popílku (železo, kobalt, nikl, ruthenium). V případě elektrárenského popílku jsou to hlavně oxidy železa, které pozitivně interagují v prostoru magnetického pole a s magnetem uloženým v zařízení pro separaci se přitahují silou úměrnou síle magnetického pole, kosinu úhlu směru působení magnetického pole a feromagnetické aktivitě separované látky. Tyto oxidy se dají tedy snadno magnetickou separací odseparovat ze směsi tvořící popílek. Vhodným nastavením intenzity magnetického pole, vzdáleností a množství přichozí suroviny lze také dělit i tyto feromagnetické oxidy na základě jejich rozdílného obsahu železa a získávat tak čistější produkt. [15, 26]

3.1.2 Popis laboratorního zařízení

Magnetický separátor využívající permanentní magnet pro generování magnetického pole je zařízení, které využívá feromagnetických vlastností látek obsažených v separované surovině a následně je odděluje od nemagnetického zbytku do předem přichystaných nádob. Dochází tak k separaci látek v magnetickém poli, které můžeme řídit vzdáleností mezi magnetem a separovanou surovinou. Schéma přístroje na obrázku (Obr. 5) popisuje parametry přístroje. Surovina obsažená v násypce, která zároveň slouží jako vibrační skluz pro surovinu, se pomocí vibrátoru kontinuálně dopravuje v množství, které je dáno nastavením velikosti štěrbin v násypce. Směs pro separaci se tedy pohybuje z násypky rovnoměrně na vibrační skluz, kde se rozptýlí do tenké vrstvy a pokračuje k separačnímu válci. Materiál následně opouští vibrační skluz násypky a volným pádem pokračuje do prostoru separačního válce, kde je v magnetickém poli permanentního magnetu rozdělen na magnetickou a nemagnetickou část. Magnetický podíl nacházející se ve stavu volného pádu je možné separovat velice účinně. A to z důvodu, že na pohyb takovéto částice je nutné aplikovat nejslabší magnetické pole.

Při magnetické separaci se uplatňují kromě magnetické síly také další síly, mezi které zejména patří [26]:

- gravitační síla (resp. síla tíhy)
- síla odstředivá
- odpor prostředí a síla tření mezi částicemi

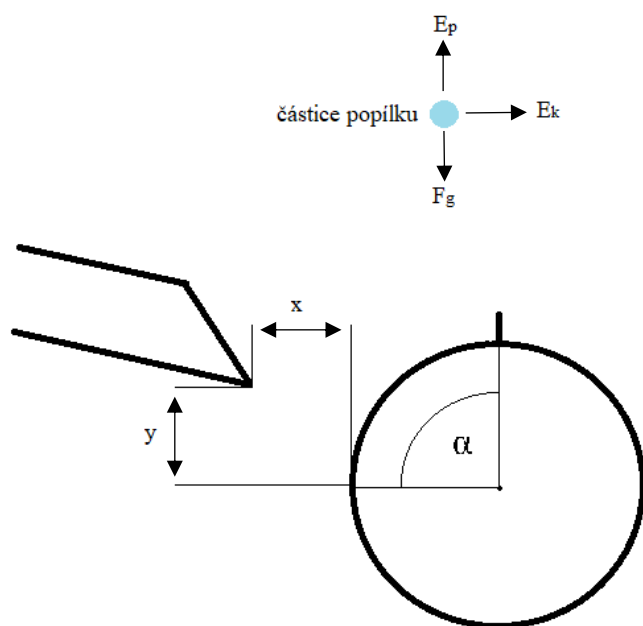
Při magnetické separaci částic v magnetickém poli separátoru musí magnetická síla F_{mag} svojí hodnotou převýšit sumu všech ostatních mechanických sil ΣF_{mech} . Magnetická síla F_{mag} působící na slabomagnetické nebo nemagnetické částice musí být menší, nežli ΣF_{mech} působící na tyto částice. Ze zadaných podmínek vyplývá, že v magnetickém poli separátoru je nutno zajistit tyto podmínky [26]:

$$F_{mag} > \Sigma F_{mech}$$

$$F''_{mag} < \Sigma F_{mech}$$

Účinnost je potvrzena energetickou rovnicí (1), kde E je celková energie, E_p je potenciální energie a E_k je energie kinetická. V rovnici můžeme zanedbat člen E_p a tudíž energie z magnetického pole může být plně využita k transportu částice směrem k separačnímu válci, ve kterém je umístěný magnet. Nespornou výhodou takového rozmístění separačního válce a násypky je, že při volném pádu je mezi částicemi výrazně větší mezičásticová vzdálenost a tudíž putující magnetické částice při svém pohybu naráží na menší odpor nemagnetického podílu, který beze změny dráhy dále padá do sběrné nádoby. Uvažujme situaci, kde by se separační válec nacházel nad vibračním skluzem, respektive surovina by ve vrstvě o určité houbce přímo najížděla na separační válec. Částice přitahované magnetickým polem by musely značnou část energie investovat do odsunutí nemagnetických částic, aby se z takové vrstvy, která by byla neustále kompaktněná vibračním skluzem, dostaly a dále putovaly k separačnímu válci, respektive zařízení, ze kterého by následně byly odváděny. Lze předpokládat, že výtěžek by byl mnohem menší z důvodu ztráty energie potřebné na uvolnění magnetických částic z kompaktní vrstvy. Zanedbatelnou výhodou oproti separaci při volném pádu by byla pravděpodobně vyšší čistota magnetického separátu, jelikož méně magnetické částice by se z vrstvy popílku nedostaly na povrch.

$$E = E_k + E_p \quad (1)$$



Obr. 5: Schéma zobrazující proměnné veličiny.

3.1.2.1 Separační válec

Stěžejní součástí magnetického separátoru je separační válec, na kterém dochází k samotné magnetické separaci. Středobodem separačního válce je permanentní NdFeB magnet o rozměrech $150 \times 25 \times 40$ mm, který je složen ze tří částí o velikosti $50 \times 25 \times 40$ mm. Důvodem dělení magnetu na tři části je nutnost zajistit co nejhomogennější magnetické pole po celé šířce magnetu. Polarita magnetického pole se

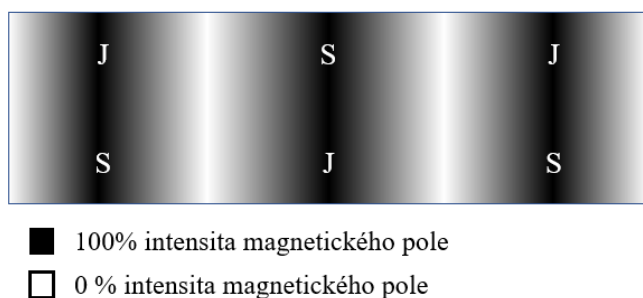
tak střídá (S–J–S) a na rozdíl od prostého jednolitého magnetu, kde je největší intenzita v jeho středu a ke krajům se snižuje, je zabezpečena homogenita magnetického pole (Obr. 7).

Magnet je připevněn na 20 mm duralovou tyč, která je z jedné strany pevně uchycena v držáku. Separační válec je na osu připevněn pomocí speciálních ložisek z polyoxymethylenu a skleněných kuliček. Z druhé strany v čelistech elektronicky řízené hřídelové vrtačky. Druhá strana je uchycena k elektronicky řízené hřídelové míchačce, která je zodpovědná za otáčení válce. Magnet je ve válci polohován tak, aby jeho vzdálenost od otáčejícího se válce byla co nejmenší. Tato vzdálenost činí 0,5–1 mm. Celé zařízení separačního válce bylo nutno zkonstruovat z nemagnetických materiálů, a to z důvodu, aby nedocházelo k namáhání a opotřebovávání jednotlivých částí válce působením neodymového magnetu, který vyvine přídržnou sílu až 200 kg.

Jak už bylo zmíněno, popílek padá volným pádem z vibračního skluzu do prostoru před separační válcem. Zde je jeho magnetický podíl zachycen v magnetickém poli a přitahován směrem k otáčejícímu se válci, nemagnetický separát dále propadá do sběrné nádoby. Magnetická frakce se seskupuje na hladkém povrchu válce v jednom místě (Obr. 6), kde je intenzita magnetického pole nejvyšší. Na povrchu válce je uchycen jeden břit o výšce 5 mm, který jednou za otáčku sbírá hromadící se magnetický podíl a přehazuje jej přes válec do druhé sběrné nádoby. Tím, že břit sbírá magnetický podíl seskupující se na povrchu válce jednou za otáčku dochází průběžně k čištění onoho magnetického podílu. Jeho postupným seskupováním se uvolňují méně magnetické částice a propadají spolu s nemagnetickým zbytkem do první sběrné nádoby.

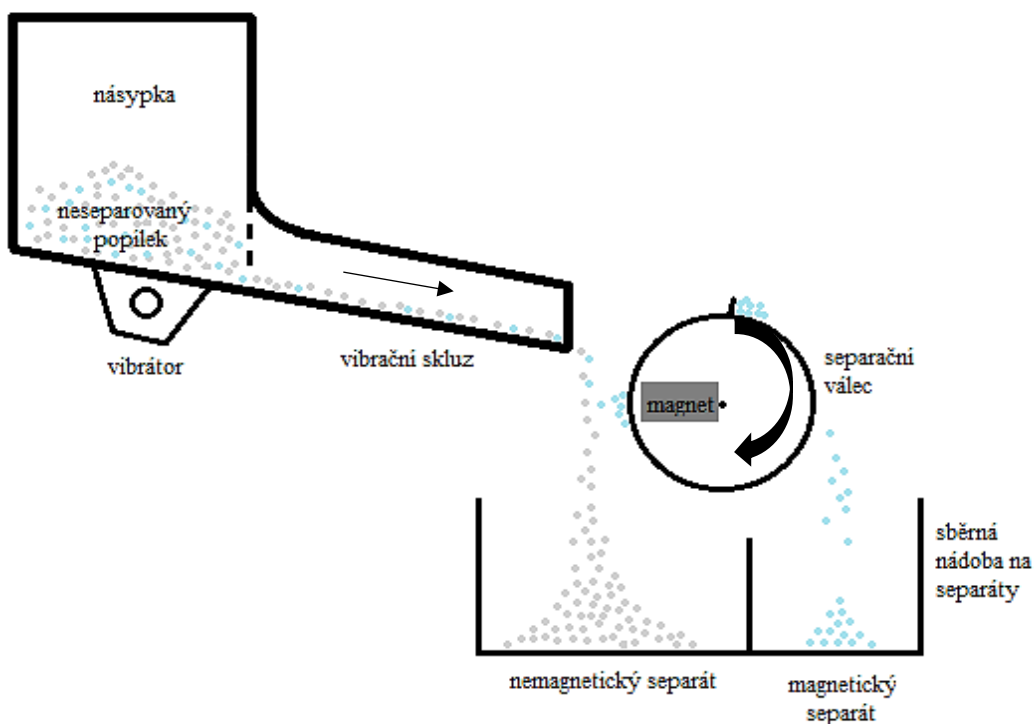


Obr. 6: Magnetická frakce se seskupuje na hladkém povrchu válce v jednom místě.



Obr. 7: Schéma NdFeB magnetu a jeho intenzity magnetického pole.

Laboratorní zařízení obsahuje dva komponenty připojené do elektrické sítě, elektrickou míchačku otáčející separační válec a vibrátor způsobující pohyb popílku z násypky na vibrační skluz. Jako první je spuštěna elektrická míchačka s nastavením na 100 ot/min. Až po naběhnutí správných otáček je spuštěn také vibrátor. Popílek, určitého množství, je už v násypce a spuštěním vibrátoru začíná jeho pohyb na vibrační skluzu. Množství popílku je redukováno nastavením velikosti štěrbin na násypce. Popílek je rovnoměrně rozvrstven na vibračním skluzu a putuje směrem k separačnímu válci. Na konci skluzu padá volným pádem do jeho prostoru a je zde odseparována magnetická část popílku. Tento magnetický koncentrát popílku je seskupován v jednom místě na otáčejícím se separačním válci bez ohledu na rychlost nastavených otáček. Břit, připevněn na povrchu válce, jednou za otáčku sejme hromadící se magnetický podíl a ve směru otáček jej přehodí do druhé sběrné nádoby. Na opačné straně válce už nepůsobí permanentní magnet uvnitř válce svojí silou a magnetický podíl přepadává do sběrné nádoby.



Obr. 8: Schéma laboratorního, magnetického separátoru.

3.1.3 Suroviny a chemikálie

- Úletový popílek z vysokoteplotního spalování elektrárny Mělník (ČEZ a.s.), vzorek z 18 m hlubokého vrtu z popílkové deponie.
- RW-Fühler Q1, RW-Silicium (KEMA MORAVA - sanační centrum s.r.o.).
- Oxid hlinitý – Nabalox – NO 115tc (Nabaltec AG).

3.1.4 Objemová hmotnost

Po magnetické separaci byla změřena objemová hmotnost (Tab. 4), a to jak vstupní suroviny, tak obou separátů. Neseparovaný popílek, nemagnetický separát a magnetický separát byli pomalu nasypány do odměrného válce s objemem 100 ml. Po změření objemu, byla daná surovina zvážena.

3.1.5 Příprava vzorků pro XRD

Rentgenová difrakční analýza (XRD) slouží k stanovení mineralogického složení zkoumaných materiálů. Může být použita pro kvalitativní posouzení (stanovení minerálů, které jsou přítomny), tak i pro kvantitativní posouzení materiálu (stanovení množství jednotlivých fází vzorku). Jednotlivé vzorky odseparované při parametrech separátoru 2:4:90, byly mlety po dobu 60 sekund na laboratorním vibračním mlýnu. K měření difraktogramů byl použit přístroj Empyrean od firmy Panalytical. Standardním přídatkem CaF_2 byl stanoven amorfní podíl v jednotlivých vzorcích. [27]

3.1.6 Distribuce velikosti částic

Laserová difrakce je metodika měření velikosti částic ve farmaceutickém průmyslu. Je to technika hromadného měření částic generující výsledek pro celý vzorek. Principem je kontinuální průtok částic měřící celou, na kterých difraktuje laserový svazek. Informace o velikosti a tvaru částic jsou obsaženy v difrakčním obraze a odtud jsou Fourierovou transformací převedeny na distribuční křivku. Postup měření je možné rozdělit do tří kroků [27]:

- Interakce částic s laserovým paprskem a získání difrakčního obrazce.
- Převod difrakčního obrazce do digitálního formátu.
- Převod digitálního formátu difrakčního obrazce na distribuční a kumulativní křivku

Pro měření byl využit přístroj HELOS (Sympatec AG). Měření bylo prováděno suchým způsobem dispergace částic.

3.1.7 Prvkové složení

Spektrometry XRF jsou používány k identifikaci a k určení množství prvků v látce. Prvek je identifikovaný jeho charakteristickou emisí záření. Množství přítomných prvků je určeno měřením intenzity jeho charakteristické vlnové energie. V XRF spektrometrii vysoce energetický primární foton rentgenového záření emitovaný ze zdroje udeří do vzorku. Tento foton má dostatečnou energii k vyražení elektronu ven z nejvnitřnějších orbitů. Následně se atom stane iontem, který je nestabilní. Elektrony hledají stabilitu, proto se elektron z vnějšího orbitu přesune do nově neobsazeného místa ve vnitřním

orbitu. Jakmile se elektron z vnějšího orbitu přesune do vnitřního orbitálního prostoru, emituje energii. Tento jev se nazývá fluorescence. Produkované fluorescenční rentgenové záření je charakteristické pro jednotlivé prvky. [29]
Měření bylo provedeno na ručním přístroji Olympus Vanta.

3.1.8 Příprava vzorků pro žárovou mikroskopii a žárové zkoušky

Žárovou mikroskopii řadíme mezi širokou paletu metod termické analýzy. Studuje změny vlastností zkoumaného vzorku vystavenému kontrolovanému teplotnímu programu. Při popisu měnicích se vlastností našich tří vzorků při žíhání, byl použit zahřívací žárový mikroskop s vodorovnou osou Leitz typ 2A-P. Ze vzorků neseparovaného popílku, nemagnetického a magnetického separátu byly vylisovány malé válečky o výšce 3 mm a šířce 1 mm a ty byli v přístroji umístěny na korundové podložky. Rovnaké válečky byly použity v případě žárových zkoušek. Výpal probíhal na korundových podložkách v elektrické odporové peci (Clasic) na danou teplotu rychlostí 5 °C/min. a následným samovolným chlazením.

3.2 Aplikace produktů v žáromateriálech

3.2.1 Příprava vzorků

V molárním poměru 2:1 byla namíchána směs oxidu hlinitého (nabalox) a oxidu křemičitého (mikrosilika), tak aby tyto oxidy už obsažené v popílku dorovnaly tuto směs na molární poměr mullitu, který je 3:2. Směs těchto oxidů byla v laboratorním vibračním mlýnu rozemleta a promíchána po dobu 60 sekund. Připravená směs oxidů byla poté smíchána v hmotnostním poměru 1:1 s:

- Neseparovaným popílkem
- Nepřečištěným nemagnetickým separátem
- Třikrát magnetickou separací přečištěným nemagnetickým separátem
- Nepřečištěným magnetickým separátem
- Třikrát magnetickou separací přečištěným magnetickým separátem

Po vylisování tablet o hmotnosti 30 g byly vzorky podrobeny předvýpalu na teplotu 1200 °C (rychlost ohřevu 5 °C/min). Následoval samotný výpal v superkantalové peci (Clasic) na teplotu 1650 °C (rychlost ohřevu 5 °C/min, izotermní výdrž 60 min).

3.2.2 Příprava vzorků pro XRD

Mineralogické složení vzorků po výpalu při teplotě 1650 °C bylo změřeno na rentgenovém difraktometru Empyrean (PanAnalytical). Jednotlivé vzorky byly mlety po dobu 60 sekund na laboratorním vibračním mlýnu. Standardním přídatkem CaF_2 byl stanoven amorfní podíl v jednotlivých vzorcích.

3.2.3 Příprava vzorků pro SEM

Skenovací elektronová mikroskopie je přesná a nedestruktivní metoda pro detailní analýzu materiálů (nanočástic) a jejich povrchů. Ze snímků lze posoudit velikost, tvar a strukturu povrchu pozorovaných objektů. Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je založen na působení urychleného primárního svazku na vzorek, kdy dochází k ovlivnění tvaru oblasti pod povrchem vzorku. Na základě svého chaotického pohybu generují signály, jejichž úpravou lze získat informace o povrchu vzorku. [30] [31]

Struktura a vzhled vypálených vzorků byly pozorovány na elektronovém mikroskopu Zeiss Evo LS10. Z vypálených vzorků referenční mullitové tablety, směsi mullitu a neseparovaného popílku, směsi mullitu a třikrát přečištěného nemagnetického separátu byly odštípnuty malé úlomky. Úlomky vzorků byly nalepeny na uhlíkovou pásku a pro zvodivění byly lehce pozlaceny a následně z části znovu přelepeny uhlíkovou páskou.

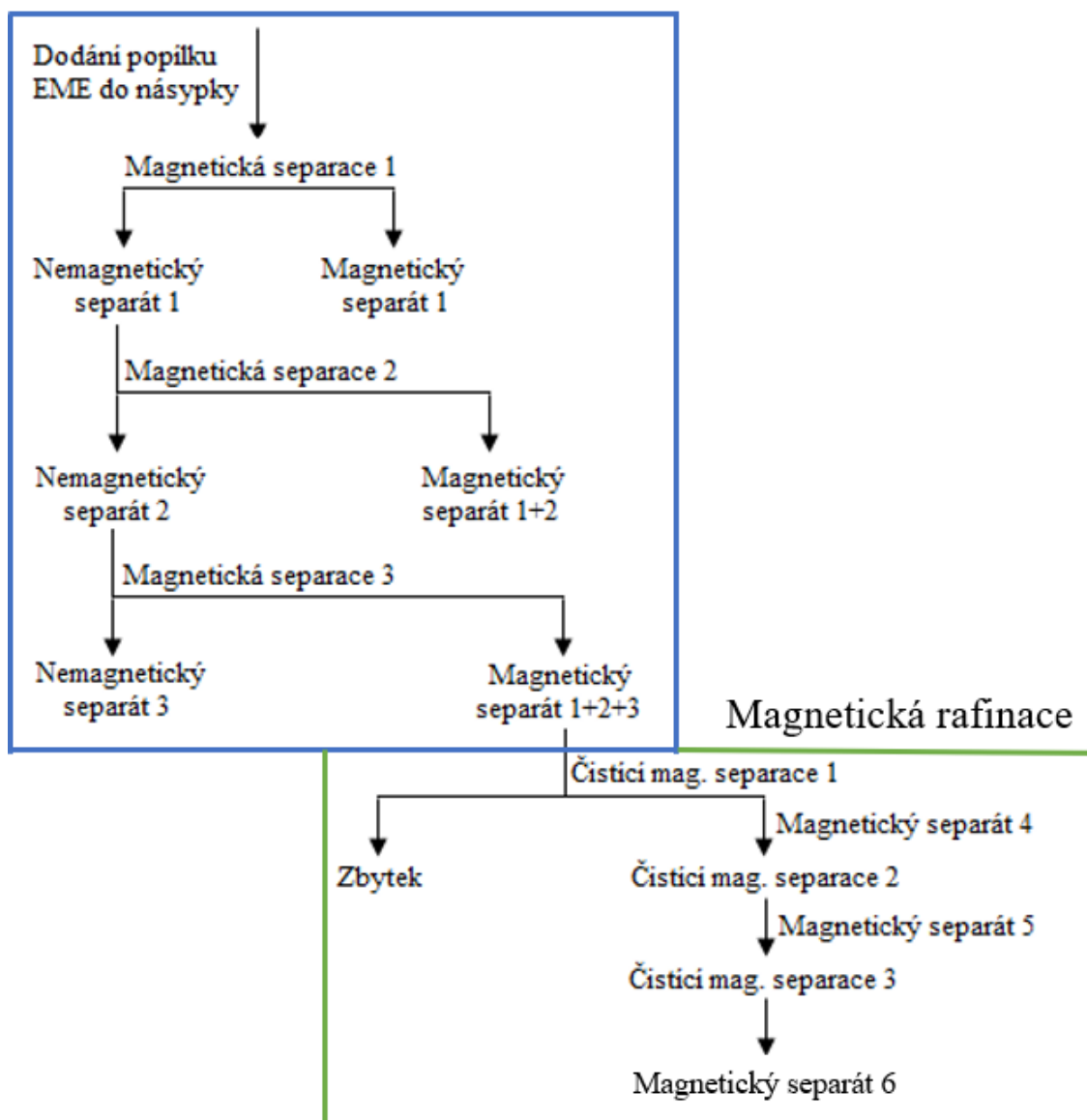
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Výsledky magnetické separace

4.1.1 Vliv parametrů separátoru na účinnost magnetické separace

Pro uvedení přístroje magnetického separátoru do uživatelského optima, bylo nutné zjistit při jaké poloze a vzdálenosti vibračního skluzu od separačního válce dochází k nejoptimálnější separaci z hlediska výtěžnosti a čistoty jak magnetického separátu, tak nemagnetickému zbytku po separaci. Cílem bylo odseparovat co největší množství magneticky aktivních částic z popílku a získat tak dva produkty, charakterově velmi odlišné. Jak lze vidět na schématu (Obr. 5) nastavovány byly parametry x a y na základě fyzikálního zdůvodnění v kapitole 3.1.2. Parametr x definuje vzdálenost umístění vibračního skluzu od povrchu separačního válce v jeho vodorovné ose. Nejnižší vyhovující vzdáleností byli 2 cm, dále byla vzdálenost měněna na 3 cm a 4 cm. Při vyšších vzdálenostech se už účinky separace prudce zeslabovaly, jelikož popílek padající z vibračního skluzu už nebyl dostatečně zachycován v magnetickém poli magnetu. Druhým parametrem je y , který definuje výšku konce vibračního skluzu nad vodorovnou osou válce. Tato výška y byla nastavována na 0 cm, 2 cm a 4 cm. Parametr výšky umístění vibračního skluzu nad osou separačního válce mění míru rozptylu a mezičásticových vzdáleností popílku při jeho volném pádu ze skluzu. Čím vyšší hodnota y , tím větší vzdálenost částic popílku v prostoru, kde vstupují do působení magnetického pole. Tudíž lze předpokládat, že magnetickým částicím při jejich cestě k separačnímu válci bude kladen menší odpor nemagnetickým podílem.

Magnetická separace



Obr. 9: Schéma průběhu separace při nastavování parametrů přístroje.

Vzájemnou kombinací parametrů x , y byly dosaženy různé výsledky výtěžnosti magnetické separace (Tab. 2). Separace byla provedena trojnásobným opakováním a vzniklý separát byl následně třikrát separací přečištěn (Obr. 9). Z výsledků těchto měření byl vyselektován jeden optimální stav nastavení, při jehož parametrech lze dosáhnout nejvyšší účinnosti oddělení magnetického podílu od nemagnetického podílu. Při nastavení parametrů 2;4;90, dochází k nejvyšší výtěžnosti magneticky aktivních částic z popílku. Při snaze odseparovat z popílku co největší množství magnetického podílu se tedy jeví toto nastavení jako nejlepší. Naopak, pokud by záměrem separace bylo získat magnetický separát o co nejvyšší čistotě a koncentraci magnetických částic, bez ohledu na hmotnost výtěžku, nejlepším nastavením je kombinace parametrů 4;0;90 nebo 4;2;90. Výtěžek magnetického separátu je malý, ale lze předpokládat, že při takovémto nastavení budou magneticky interagovat jenom ty částice, které obsahují nejvíce magneticky aktivních látek.

Tab. 2: Výtěžnost (%) magnetického separátu popílku EME při nastavení různých parametrů (x;y;úhel magnetu 90°).

		Nastavované parametry (x;y;úhel)								
		2;0;90	3;0;90	4;0;90	2;2;90	3;2;90	4;2;90	2;4;90	3;4;90	4;4;90
Výtěžnost magnetické separace [%]	Sep. 1	4,62	5,00	0,72	5,22	2,26	1,61	4,57	2,35	1,07
	Sep. 1+2	5,11	6,14	0,94	6,55	3,32	1,83	6,57	3,35	1,64
	Sep. 1+2+3	6,15	6,77	1,32	7,67	3,84	1,98	7,82	4,02	2,03
Výtěžnost magnetické rafinace [%]	Sep. 4	5,45	6,24	1,29	6,55	3,48	1,86	6,95	3,68	1,87
	Sep. 5	5,21	5,93	1,21	6,24	3,38	1,75	6,62	3,55	1,79
	Sep. 6	5,10	5,81	1,18	5,97	3,35	1,72	6,44	3,45	1,76

Při nastavování parametrů přístroje byla pozorována různá efektivita separace dle jednotlivých nastavení separátoru. Separace byla prováděna trojnásobným opakováním separace popílku a trojnásobným opakováním separace magnetického podílu. Na základě vzrůstajícího nebo klesajícího množství magnetického podílu můžeme odhadnout efektivitu separace. Z naměřených dat vyplývá, že drtivá většina (nad 80 %) magnetického podílu je odseparována už při první separaci popílku a zbytek při dalších dvou separacích.

Efektivitu separátoru je možné odhadnout z nárustu hmotnosti magnetického separátu. V případě, že by se hmotnost magnetického separátu zvyšovala rovnoměrně po každém opakování separace stejného popílku, můžeme tvrdit, že by šlo o separaci velice neefektivní, poněvadž popílek by obsahoval vždy určitý magnetický podíl, který by separátor nedokázal odseparovat už při první separaci. Také z ubývajícího množství magnetického separátu při jeho trojnásobném čištění lze vyvodit, že větší hmotnostní pokles v rámci opakování znamená, že původní vzorek obsahoval větší podíl nemagnetických částic a tudíž předchozí separace byla neefektivní z hlediska čistoty magnetického separátu.

Z tabulky výsledků separace (Tab. 2) je zřejmé, že se snižující se hodnotou parametru „x“ roste výtěžnost separace. Také při nejmenší vzdálenosti, 2 cm od válce, je vidět, že první separace plně dostačuje z hlediska efektivity. Při stejné vzdálenosti je měřen také nejvyšší hmotnostní úbytek u pročišťování magnetického separátu, z čehož vyplývá, že vysoká výtěžnost je na úkor čistoty magnetického separátu. Naopak při nejvyšším nastavení parametru „x“ je výtěžnost nejmenší, ale efektivita separace vzhledem k hmotnostnímu úbytku při pročišťování magnetického separátu je vysoká. Rostoucí parametr „y“ umocňuje předchozí tvrzení o parametru „x“. Kdyby záměrem magnetické separace bylo odseparovat co největší množství magnetického podílu pryč z popílku, bez ohledu na čistotu magnetického separátu, tak jako optimální nastavení se jeví trojitá separace o parametrech 2;2;90 nebo 2;4;90. Jestli by bylo cílem získávat

z popílku co nejčistší magnetický podíl, tak požadavkům by vyhovovalo nastavení dvojité separace o parametrech 4;4;90.

4.1.2 Vliv vlhkosti popílku na účinnost magnetické separace

Popílek z deponie byl zatížen značnou vlhkostí, která znemožňovala jeho využití pro přímou separaci v námi zkonstruovaném přístroji, bez předchozí úpravy sušením do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C. Obsah vody byl v popílku experimentálně stanoven na 10,56 %. Výsledkem zjištění, že vlhký popílek přímo z deponie není bez úpravy vhodný pro náš systém magnetické separace, byla vlhkostní analýza, kde bylo 5 vzorků o přibližně stejné hmotnosti sušeno při teplotě 105 °C. V jednotlivých časových intervalech, po jedné hodině, byly vzorky ze sušárny odebírány, vždy tak, že číslo vzorky se shodovalo s hodinou jejího prvního výběru ze sušárny. Po zvážení úbytku hmotnosti byly promíchány a byl vykonán pokus o magnetickou separaci. Každý vzorek byl po svém časově individuálním výběru z pece každou hodinu opět vyndán, byl zvážen hmotnostní úbytek a zároveň byl promíchán. Výsledky vlhkostní analýzy (Tab. 3) prokázaly u 4 z 5 vzorků, že ani po čtyřech hodinách sušení nebylo možné popílek uspokojivě odseparovat, a tudíž byly vzorky ponechány v sušárně po dobu 24 hodin. Po úplném vysušení je popílek velice snadno separovatelný, leč separace je velice prašná. Vzorek číslo jedna byl schopný jako jediná po čtyřech hodinách sušení absolvovat magnetickou separaci s uspokojivým výsledkem. Důvodem takového výsledku je, že vzorek číslo jedna byl každou hodinu promíchána na rozdíl od ostatních vzorků, které ztrácely vodu jenom ze svého povrchu a nebyly tak často promíchávány.

Tab. 3: Vlhkostní analýza popílku EME z deponie.

Čas sušení [hod.]	Hmotnost popílku [g]				
	1	2	3	4	5
0	1000,44	1002,59	1000,37	1001,39	1000,69
1	963,25	-	-	-	-
2	946,73	959,67	-	-	-
3	908,76	930,08	937,26	-	-
4	891,23	907,72	911,24	929,14	-
24	-	891,67	889,51	903,3	901,01
Hmotnostní ztráta [g]	109,21	110,92	110,86	98,09	99,68
Procentuální ztráta [%]	10,92	11,06	11,08	9,80	10

Jestli by suchá nízko-intenzitní magnetická separace byla uskutečňována na výstupu z výsypek jednotlivých spalovacích kotlů, kde se teplota pohybuje kolem 130–150 °C (nad teplotou rosného bodu), byla by eliminována adheze prachových částic. Při takovém řazení by nebyla žádná spotřeba vody na magnetickou separaci a ani potřebné dosoušení mokrého popílku z deponie.

4.2 Produkty magnetické separace

Cílem magnetické separace bylo odseparovat co největší množství magneticky aktivních látek z vysokoteplotního, úletového popílku z produkce elektrárny Mělník. Při optimálním nastavení separátoru jsou výsledkem magnetické separace popílku dva produkty od sebe se značně lišící, jak barvou (Obr. 10, Obr. 11), tak i chemickými a fyzikálními vlastnostmi. První produkt separace, nemagnetický separát, nabírá barevně hnědší odstín než neseptovaný popílek. Obsahuje hrubozrnnou frakci částic černé barvy. S největší pravděpodobností se jedná o uhlíkový nedopal. Po rozemletí separátu dochází k barevnému sjednocení a nemagnetický separát nabírá tmavě šedou barvu, jen málo bledší než u pomletého neseptovaného popílku. Magnetický separát má naproti nemagnetickému separátu barvu tmavší a jeho částice jsou hrubozrnnější. Tmavší barva je způsobena zakoncentrováním oxidů železa v separátu. Jeho pomletí toto černé zabarvení umocňuje.



Obr. 10: Vzhled popílku EME a jeho separátů, A – neseptovaný popílek EME, B – nemagnetický separát, C – magnetický separát.



Obr. 11: Vzhled pomletého popílku EME a jeho pomletých separátů, A – neseptovaný popílek EME, B – nemagnetický separát, C – magnetický separát.

4.2.1 Objemová hmotnost

Z výsledků měření můžeme vyvodit, že magnetický separát obsahující železo a magnetické kovy, je mnohem těžší nežli nemagnetický separát po separaci a neseptovaný popílek. Rozdíl od neseptovaného popílku činí 18 %. Železo v extrahovaném magnetickém podílu snižuje hmotnost nemagnetického separátu přibližně o 7 % vůči původnímu neseptovanému popílku. Sedmi procentní snížení hmotnosti nemagnetického separátu, při zachování objemu, by v budoucnu mohlo například snížit přepravní náklady popílku.

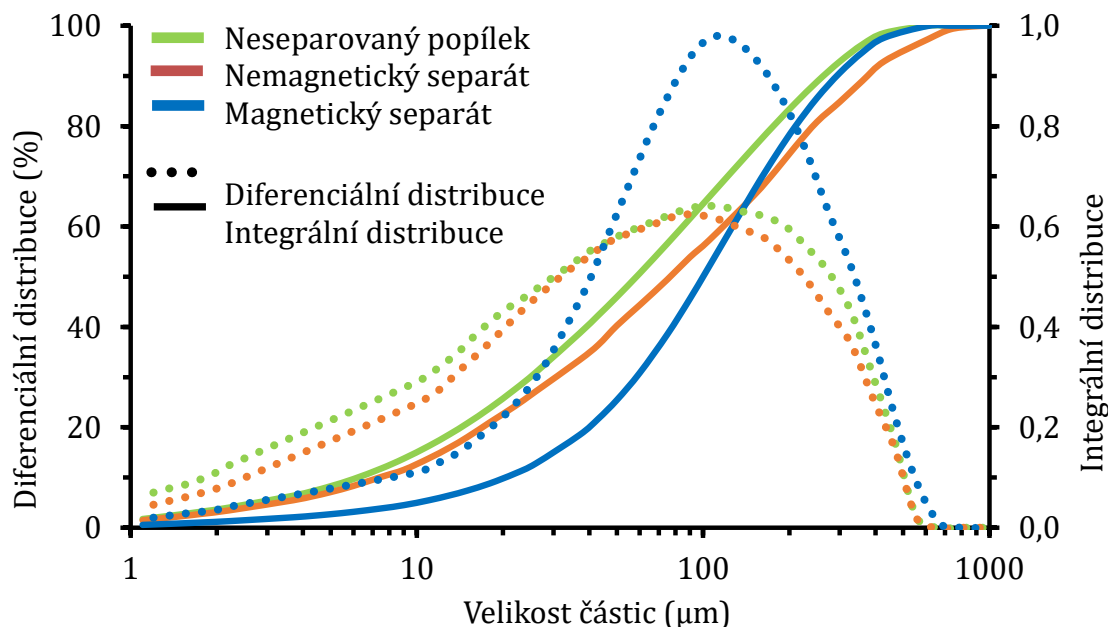
Tab. 4: Tabulka zobrazující hodnoty objemové hmotnosti neseparovaného popílku, nemagnetického a magnetického separátu.

Neseparovaný popílek			Nemagnetický separát			Magnetický separát		
V [ml]	m [g]	ρ [g/ml]	V [ml]	m [g]	ρ [g/ml]	V [ml]	m [g]	ρ [g/ml]
99	94,54	0,955	100	88,68	0,887	61	72,08	1,182
98	94	0,959	98	86,84	0,886	93	107,4	1,155
99	94,08	0,950	100	88,81	0,888	90	104,88	1,165
Průměr:		0,955			0,887			1,167

4.2.2 Distribuce velikosti částic

Přístrojem Helos KR (sympatec) byla laserovou metodou změřena distribuce velikosti částic. Výsledky jsou uvedeny v grafu (Obr. 12). Magnetický separát popílku EME separovaný při parametrech 2;4;90 má střední velikost částic 114,56 μm a téměř neobsahuje částice menší než 10 μm . Neseparovaný popílek a nemagnetický separát po separaci si zachovávají velice podobné vlastnosti co se velikosti částic týče, ale obsahují jemnější frakci částic než magnetický separát. Jejich střední velikost se pohybuje v intervalu 82,16–114,56 μm . Magnetický separátor totiž odděluje zejména hrubozrnnější frakci částic. Separace popílku EME je velice prašná a nejmenší prachový podíl je tedy kontinuálně odsáván vysavačem a ve vzorcích absentuje.

Z výsledků měření vyplývá, že jak separáty z magnetické separace, tak samotný popílek, mají distribuci velikostí částic v oblasti 100 μm . V případě magnetického separátu absentuje frakce částic menší než 10 μm .



Obr. 12: Distribuce velikosti částic neseparovaného popílku, nemagnetického separátu a magnetického separátu.

4.2.3 Prvkové složení

Prvkové složení neseptovaného popílku, nemagnetického a magnetického separátu bylo změřeno pomocí ručního, rentgenového, fluorescenčního spektrometru VANTA VCR. Z výsledků měření (Tab. 5) je zřejmé, že procentuální zastoupení hlavních prvků v popílku se u neseptovaného popílku a nemagnetického separátu mění jen málo. Patrný je přibližně 27 % pokles obsahu železa způsoben magnetickou separací, kdy dochází k odseparování magnetického podílu. U výsledků prvkového složení pro magnetický separát je znatelné zakoncentrování obsahu železa a snížení obsahu hliníku a křemíku. Všechny tři vzorky měly nadpoloviční obsah tzv. light-elements, prvky lehčí než Mg. V našem případě jsou vzorky tvořeny zejména oxidickými látkami, takže toto číslo představuje zejména kyslík. Zastoupení ostatních prvků je v součtu procent nižší než 2 %.

Tab. 5: Procentuální zastoupení prvků u neseptovaného popílku, nemagnetického a magnetického separátu. *Light-elements: prvky lehčí než hořčík.

	Procentuální zastoupení prvků [%]		
Prvek	Neseptovaný popílek	Nemagnetický separát	Magnetický separát
Al	13,08	13,08	7,62
Si	18,71	18,91	10,44
Ti	2,40	1,58	1,00
Fe	7,85	5,70	25,68
Ca	0,61	0,57	0,90
LE*	56,19	58,23	53,31
ostatní	1,17	1,93	1,05

4.2.4 Mineralogické složení

Mineralogické složení neseptovaného popílku EME, nemagnetického zbytku po separaci a magnetického separátu bylo změřeno na rentgenovém práškovém difraktometru Empyrean (PanAnalytical). Mineralogického složení jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce (Tab. 6)

U neseptovaného vysokoteplotního popílku z elektrárny Mělník lze pozorovat přibližně 45 % amorfni fáze a 40 % mullitu. Oxidy železa tvoří přibližně 4,5 % obsahu popílku. Zajímavou složkou se jeví také minerál rutil. Z difrakce nemagnetického zbytku je patrný výrazný 60 % úbytek magnetitu, jenž byl odseparován magnetickou separací. Jinak se mineralogické složení nemagnetického separátu nijak zvlášť neliší od neseptovaného popílku. Magnetický separát obsahuje přibližně 60 % amorfni částic a 12 % nečistot ve formě mullitu a křemene. Oxidy železa tvoří společně 27 %. Na základě těchto měření bylo dokázáno, že magnetickou separací lze oddělit víc než 50 % oxidů železa z původního popílku.

Relativně nízkou výtěžnost železného podílu můžeme připisovat tomu, že jenom část přítomného železa je ve formě minerálního novotvaru magnetitu.

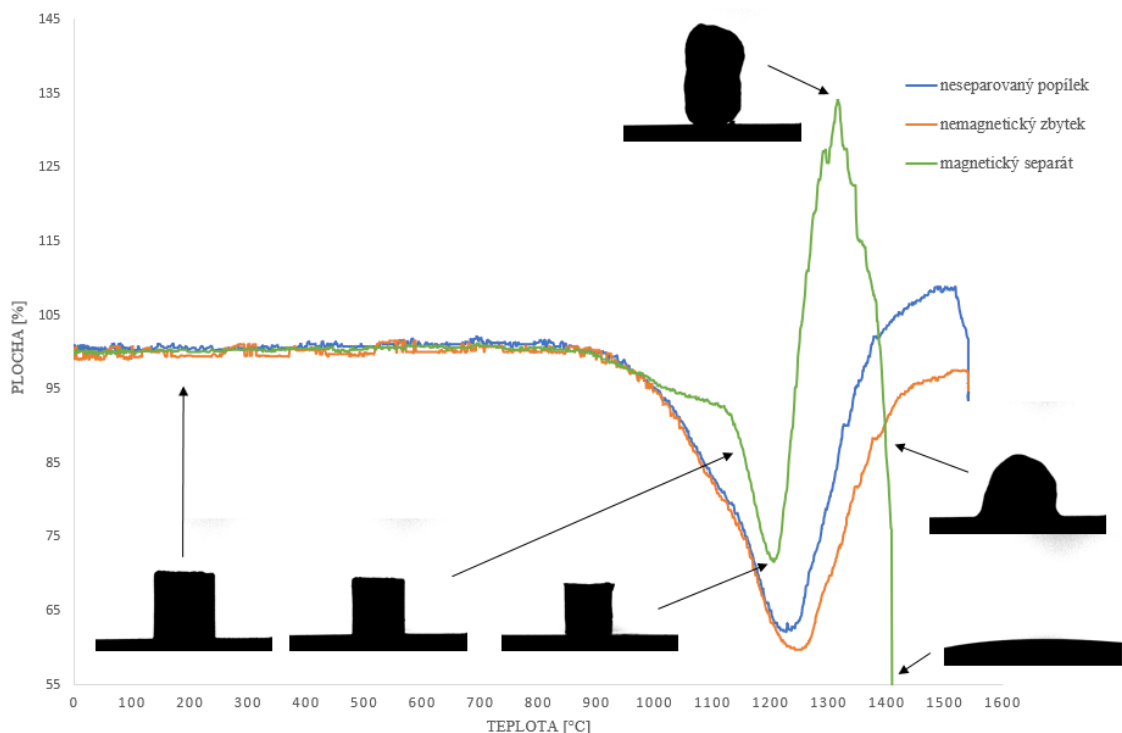
Tab. 6: Fázové složení dle XRD pro neseparovaný popílek EME, nemagnetický a magnetický separát.

	Procentuální zastoupení minerálů [%]						
	Amorfní fáze	Mullit	Křemen	Magnetit	Hematit	Rutil	Anatas
Neseparovaný popílek	45,3	39,6	10,0	2,8	1,5	0,6	0,3
Nemagnetický separát	43,6	42,6	10,6	1,1	1,5	0,4	0,3
Magnetický separát	60,1	9,8	2,7	22,1	5,2	-	-

4.2.5 Žárovzdornost

V předchozí kapitole bylo měřením potvrzeno, že magnetická separace mění mineralogické složení produktů separace, zejména složení magnetického separátu. Obsah oxidů železa nemá vliv na barvu daných separátů, ale ani na jejich mechanické vlastnosti, žároodolnost, únosnost v žáru a objemovou stálost. Krok ohřevu je nastaven na 5 °C/min. Společnou vlastností všech tří vzorků je objemová stálost přibližně do 900 °C. Následuje postupné slinování vzorků. Žároměrné křivky neseparovaného popílku a nemagnetického zbytku spolu přibližně korelují jak je vidět na grafu (Obr. 13). Teplota deformace u neseparovaného popílku činí 1251 °C a u zbytku po separaci je to o 100 °C více. Slinování vzorků pokračuje až do 1250 °C, pak nastává jejich nafukování. Toto náhlé zvětšování objemu je pravděpodobně zapříčiněno rozkládajícími se sírany a odpařováním alkálií. Zvětšování objemu pokračuje a až při teplotě 1500 °C se dostavuje rozdíl v chování neseparovaného popílku a nemagnetického separátu. Zatím co neseparovaný popílek se začal tavit, nemagnetický separát si ještě zachovával tvar. Důvodem může být nižší obsah oxidů železa, které byly odseparovány magnetickou separací. Jak je vidět v grafu (Obr. 13) při této teplotě tvoří magnetický separát už taveninu. U vzorku nemagnetického separátu, tak nedochází k tvorbě taveniny, která by významným způsobem ovlivňovala proreagování jednotlivých komponent daného vzorku a jeho rychlejší roztavení. Limitujícím faktorem měření je teplotní rozsah žárového mikroskopu 1540 °C.

Žároměrná křivka magnetického koncentráту se se svým tvarem značně odlišuje od neseparovaného popílku a od nemagnetického zbytku. Dáno je to rozdílným mineralogickým složením popsáním v předchozí kapitole. Vysoký obsah železa značnou mírou snižuje teplotu tání. Slinování vzorku začíná při teplotě 900 °C. Vzorek zmenšuje svůj objem přibližně o 30 % až do teploty 1200 °C. Deformační bod se dostavuje při 1232 °C a vzorek se začíná prudce nafukovat vznikajícími plyny. Od 1383 °C lze pozorovat zakulacení vzorku a jeho následné roztavení.



Obr. 13: Graf zobrazující porovnání žároměrných křivek neseparovaného popílku, nemagnetického a magnetického separátu se snímky vývoje tvarových změn během měření magnetického separátu.

Jak z tvarů žároměrných křivek, tak z vývoje tvarových změn z obrázku je znatelný totožný charakter chování vzorků neseparovaného popílku a nemagnetického zbytku. Ze žároměrných křivek je zřejmé, že rozdíl ve vlastnostech bude patrný až po 1450 °C. Z tohoto důvodu byly provedeny tři experimentální výpaly na teploty 1550 °C, 1600 °C a 1650 °C.

Vzorky byly položeny na korundovou destičku a vypáleny v superkantlové peci (Obr. 14). Z měření na žárovém mikroskopu víme, že magnetický separát přechází v taveninu už při 1380 °C. První výpal byl nastaven na teplotu 1650 °C. Ani jeden z válečků této teplotě neodolal a výsledkem bylo jejich roztavení a proreagování s korundovou destičkou. Druhý výpal při 1600 °C dopadl se stejným výsledkem. Třetí výpal při 1550 °C prokázal větší žároodolnost nemagnetického zbytku oproti neseparovanému popílku. Jak je vidět na obrázku (Obr. 15) neseparovaný popílek společně s magnetickým separátem jsou roztavené a proreagované s korundovou destičkou. Váleček vylisovaný z nemagnetického zbytku je slinutý, zakulacený, ale zachoval si svůj tvar. Na základě těchto experimentů je možno tvrdit, že odstranění části obsahující železo z popílku, má za následek zvýšení žárovzdornosti popílku.



Obr. 14: Zleva: nemagnetický separát, neseparovaný popílek a magnetický separát před výpalem.



Obr. 15: Zleva: nemagnetický separát, neseparovaný popílek a magnetický separát po výpalu při teplotě 1550 °C.

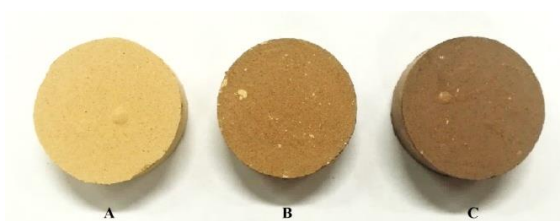
4.3 Aplikace produktů separace v žáromateriálech

Díky svým fyzikálním a chemickým vlastnostem by mohl být popílek využit jako přísada do směsí na výrobu žárovzdorné keramiky. V následujících kapitolách jsou popsány výsledky pokusu o aplikaci popílku a produktů magnetické separace v mullitové keramice.

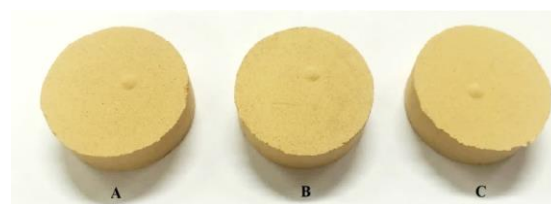
4.3.1 Charakterizace vzorků po výpalu

4.3.1.1 Barevná změna po výpalu na 1200 °C

Po namíchání směsí a následném vylisování tablet nebyl znatelný barevný rozdíl mezi tabletami neseparovaného popílku a jeho separátů. Po prvním výpalu na 1200 °C (Obr. 16) už rozdíl znatelný byl. Tablety ze směsí magnetických separátů se zabarvily do různých odstínů hnědé, přičemž se barevně odlišovaly z důvodu rozdílné čistoty magnetického separátu. Tableta obsahující třikrát přečištěný magnetický separát byla nejtmavší, a to z důvodu nejvyšší koncentrace silně magnetického podílu.



Obr. 16: A – tableta s přídavkem neseparovaného popílku, B – tableta s přídavkem nepřečištěného magnetického separátu, C – tableta s přídavkem třikrát přečištěného magnetického separátu.



Obr. 17: A – tableta s přídavkem neseparovaného popílku, B – tableta s přídavkem nepřečištěného nemagnetického separátu, C – tableta s přídavkem třikrát přečištěného nemagnetického separátu.

Tablety ze směsí neseparovaného popílku a nemagnetického separátu o různé čistotě změnila barvu po výpalu na béžovou. Barevný rozdíl mezi tabletou z neseparovaného popílku (vyšší obsah železa) a nemagnetického zbytku byl jen velice těžce pozorovatelný (Obr. 17).

4.3.1.2 Barevná změna po výpalu na 1650 °C

Po převýpalu následoval výpal vzorků na teplotu 1650 °C. Po absolvování tohoto výpalu byl vyjmut vzorek obsahující magnetický separát třikrát přečištěný. Vycházelo se z předpokladu a z naměřených dat na žárovém mikroskopu, že vzorky ani při smíchání s mullitem, jehož jehličková struktura by mohla částečně zachovat tvarovou stálost, nebudou dostatečně žáruodolné a při tak vysoké teplotě se roztaví. Z odůvodněných obav byl vzorek obsahující nepřečištěný magnetický separát rozbit a jen jeho malý kousek byl podroben výpalu. Výsledkem výpalu (Obr. 18) bylo jeho částečné roztavení a proreagování s podkladovou korundovou destičkou.



Obr. 18: Směs mullitu a nepřečištěného magnetického separátu po výpalu na 1650 °C.

Co se týče výpalu vzorků směsí obsahujících neseparovaný popílek a nemagnetické separáty o různé čistotě, dostavila se barevná změna, která nebyla po předvýpalu na 1200 °C moc patrná. Tableta ze směsi mullitu a neseparovaného popílku měla výrazně tmavší hnědou barvu, než-li tablety obsahující nemagnetický separát (Obr. 19). Barevný rozdíl mezi tabletami z nepřečištěného a třikrát přečištěného nemagnetického separátu nebyl pozorován (Obr. 20).



Obr. 19: Vlevo: výpal směsi mullitu a nepřečištěného nemagnetického zbytku; vpravo: výpal směsi mullitu a neseparovaného popílku.



Obr. 20: Vlevo: výpal třikrát magnetickou separací přečištěného nemagnetického separátu; vpravo: výpal směsi mullitu a nepřečištěného nemagnetického separátu.

4.3.1.3 Mineralogické složení vzorků po výpalu

Mineralogické složení vzorků po výpalu při teplotě 1650 °C bylo změřeno na rentgenovém difraktometru Empyrean (PanAnalytical). Standardním přídatkem CaF_2 byl stanoven amorfní podíl v jednotlivých vzorcích. Mineralogické složení jednotlivých vzorků je uvedeno v tabulce (Tab. 7).

Z měření mineralogického složení samotného neseparovaného popílku a nemagnetického zbytku víme, že oba už obsahují přibližně 40 % mullitu. Přidáním popílku do směsi Al_2O_3 a SiO_2 (molární poměr 2:1) a následném výpalu došlo k proreagování směsi za vzniku minerálu mullitu. Referenční vzorek namíchaný čistě jenom ze směsi Al_2O_3 a SiO_2 obsahoval přibližně 77 % minerálu mullit a 23 % minerálu korund. Vysoký obsah korundu způsobilo nedostatečné množství SiO_2 ve směsi. Amorfní fáze tvořila jenom 0,4 %. Z XRD analýzy vzorků s přídatkem neseparovaného popílku a nemagnetického zbytku je vidět, že vzniklý mullit tvoří víc než 97 % vzorky.

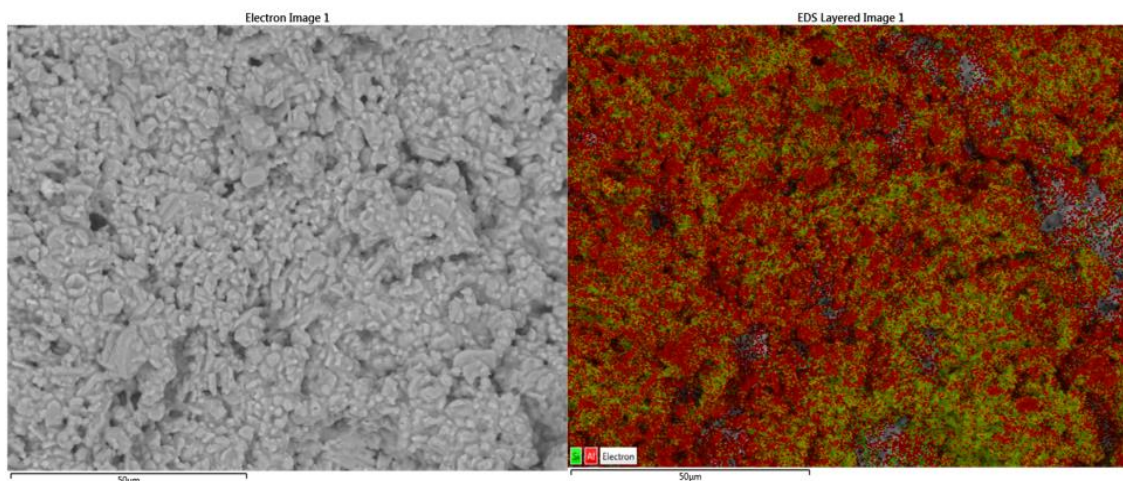
Tab. 7: Mineralogické složení vzorků po výpalu na 1650 °C.

	Procentuální zastoupení minerálů [%]		
	Mullit	Korund	Amorfní fáze
Mullit	76,6	23,0	0,4
Mullit + neseparovaný popílek	92,9	-	7,1
Mullit + 3x přečištěný nemagnetický separát	97,4	-	2,6

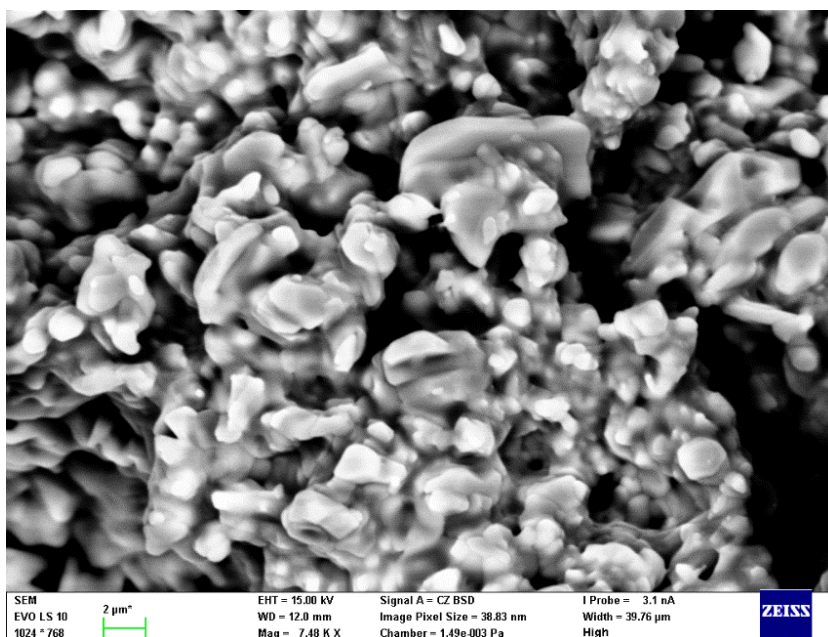
4.3.1.4 Skenovací elektronová mikroskopie vzorků po výpalu

Struktura a vzhled vypálených vzorků byly pozorovány na elektronovém mikroskopu Zeiss Evo LS10.

Ze snímků vzorky z čistého mullitu (Obr. 22) je patrné, že při výpalu při 1650 °C nedošlo k úplné mullitizaci. Vzhledem k stechiometrickému nadbytku Al_2O_3 ve směsi se struktura skládá z nezreagovaných částic korundu (červené částice na Obr. 21) a mullitické fáze, která je spojuje (zelené plochy na Obr. 21).



Obr. 21: Vlevo: struktura neproměněného vzorku mullitu (ze směsi korundu a mikrosiliky); vpravo: snímek barevné prvkové mapy dokumentující prvkové rozložení ve vzorku, červená barva – hliník, zelená barva – křemík.

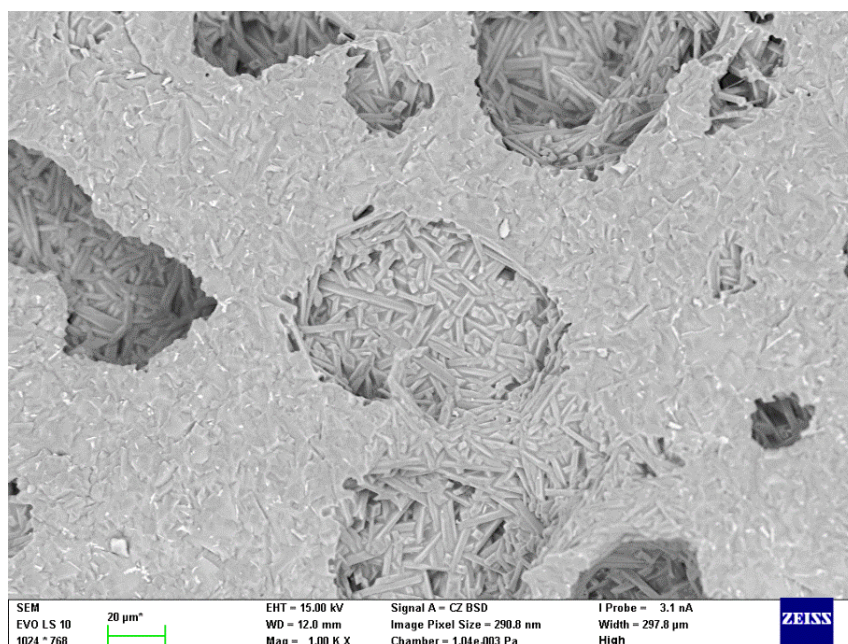


Obr. 22: Struktura vzorku mullitu (ze směsi korundu a mikrosiliky).

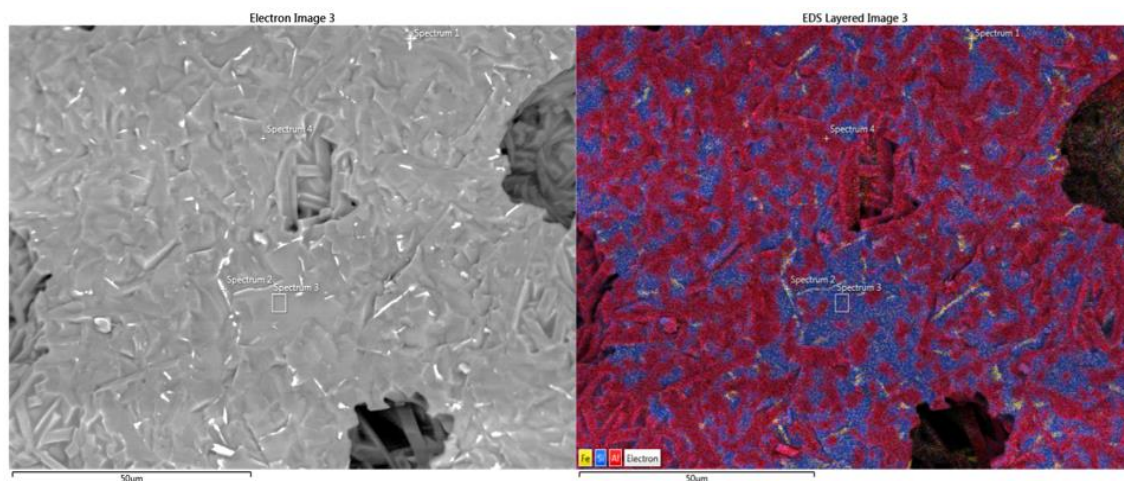
Naproti referenční tabletě z čistých oxidů, vzorky s přídavkem neseptovaného popílku a nemagnetického separátu byly dokonale proreagovány díky stechiometrickému poměru Al_2O_3 a SiO_2 a výsledkem byla jehličková struktura vzniklého mullitu. Jak již bylo prokázáno v přechodných kapitolách při teplotě výpalu 1650°C tvoří jak neseptovaný popílek, tak jeho nemagnetický separát taveninu. Vzniklá tavenina napomohla proreagování směsi a tvorba mullitu se tak urychlila a nebylo zapotřebí vyšších teplot. Díky snímkům z elektronového mikroskopu lze pozorovat také rozdíl v obsahu železa. Struktura vzorku s přídavkem neseptovaného popílku je značně prorostlá žilkami tvořenými zejména železem a titanem (Obr. 23 a Obr. 24). Výsledky

prvkové analýzy (Tab. 9) jedné z těchto žil prokázaly téměř 33% podíl Fe a 11 % podíl Ti.

Ve struktuře vzorku s přidavkem třikrát přečištěného nemagnetického zbytku žíly obsahující železo a titan absentují nebo se vyskytují jen ojediněle (Obr. 26). Z barevných prvkových map zobrazujících výskyt železa (Obr. 27) je vidět rozdíl v rozložení železného podílu. U vzorku s přidavkem neseparovaného podílu je železný podíl zakoncentrován v žilách, kterými je vzorek prorostlý. Naproti tomu u vzorku obsahující nemagnetický separát je železo rovnoměrně rozloženo po celé ploše. Na základě snímků a analýz vytvořených na elektronovém mikroskopu lze tedy tvrdit, že suchou, nízkointenzitní magnetickou separací můžeme efektivně odstranit vysoké množství železného podílu (Porovnání procentuálního zastoupení oxidů ve vzorcích s přidavkem neseparovaného popílku a nemagnetického separátu jsou zobrazeny v Tab. 8). U vzorku s podílem neseparovaného popílku byly na základě barevné prvkové mapy (Obr. 24) z analýzy změřeny tři spektra – v části obsahující nejvíce železa (žlutá), v části obsahující nejvíce křemíku (modrá), v části obsahující nejvíce hliníku (červená). Výsledky tří analýz jsou popsány v tabulkách (Tab. 9, Tab. 10, Tab. 11). Z analýzy červené oblasti představující zejména jehličky mullitu, lze vyvodit, že se jedná o mullit v poměru 2,5:1 (Al_2O_3 ku SiO_2). Nadbytek SiO_2 (modře zabarvená místa na Obr. 24 a Obr. 25) můžeme zdůvodnit tím, že samotný popílek, či už neseparovaný nebo nemagnetický separát, už obsahují jak SiO_2 tak Al_2O_3 . Tento obsah byl zohledněn při laboratorní přípravě mullitu, ze kterého byly vzorky namíchány.



Obr. 23: Vzorek s přidavkem neseparovaného popílku s jehličkovou strukturou vzniklého mullitu.



Obr. 24: Vlevo: vzorek s přidavkem neseptovaného popílku s jehličkovou strukturou vzniklého mullitu, světlé žíly jsou tvořeny zejména železem; vpravo: snímek barevné prvkové mapy dokumentující prvkové rozložení ve vzorku s přidavkem neseptovaného popílku, žlutá barva – železo, modrá barva – křemík, červená barva – hliník.

Tab. 8: Porovnání procentuálního zastoupení oxidů ve vzorcích s přidavkem neseptovaného popílku a nemagnetického separátu.

Oxid	Vzorek s přidavkem neseptovaného popílku	Vzorek s přidavkem přečištěného nemagnetického separátu
	Zastoupení oxidů [%]	
Al_2O_3	50,5	56
SiO_2	39,5	35,9
Fe_2O_3	5,2	3,7
TiO_2	1,8	2
CaO	1,2	1
K_2O	0,8	0,7

Tab. 9: Výsledky analýzy žíly s obsahem železa ve vzorku s přidavkem neseptovaného popílku (žlutá oblast na Obr. 23).

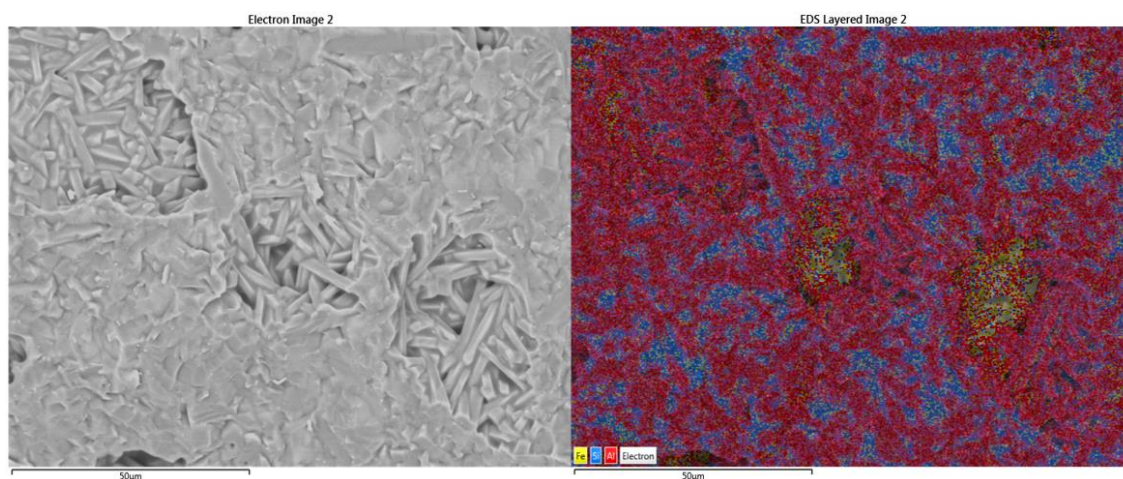
Prvek	[%]	[mol. %]
O	38,3	62,08
Na	0,24	0,27
Mg	1,6	1,7
Al	7,3	7,02
Si	7,69	7,1
K	0,37	0,25
Ca	0,25	0,16
Ti	11,13	6,03
V	0,24	0,12
Mn	0,19	0,09
Fe	32,69	15,18

Tab. 10: Výsledky analýzy ve vzorku s přidavkem neseptovaného popílku (modrá oblast na Obr. 23).

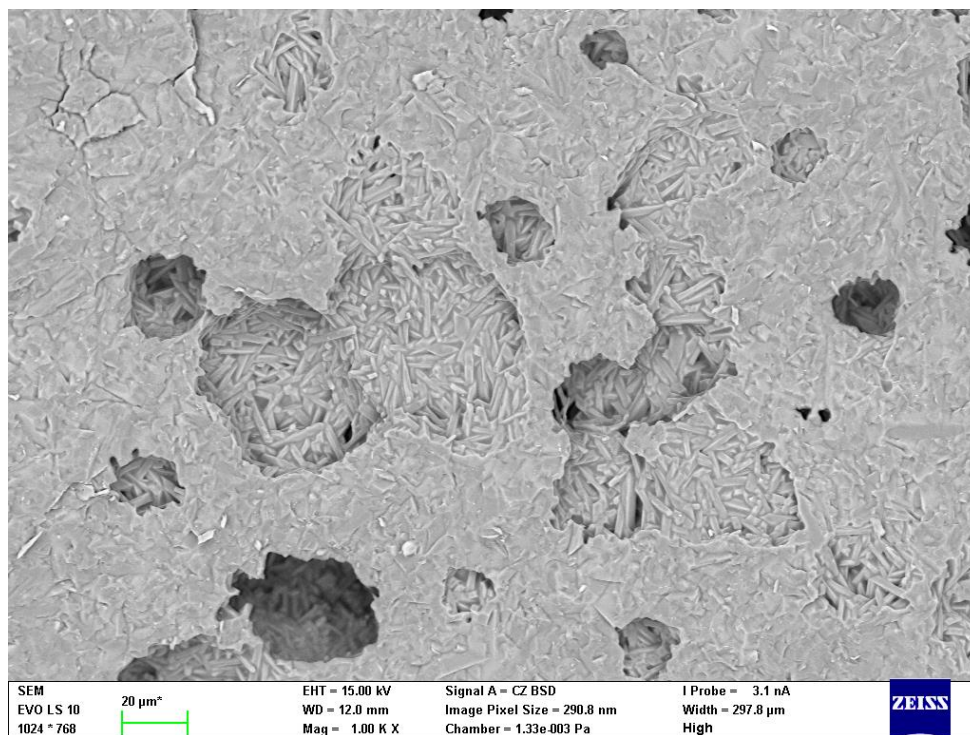
Prvek	[%]	[mol. %]
O	47,88	63,3
Na	0,85	0,78
Mg	1,27	1,11
Al	10,84	8,5
Si	28,68	21,6
K	1,62	0,88
Ca	2,57	1,36
Ti	1,59	0,7
Fe	4,69	1,77

Tab. 11: Výsledky analýzy ve vzorku s přidavkem neseptovaného popílku (červená oblast na Obr. 23).

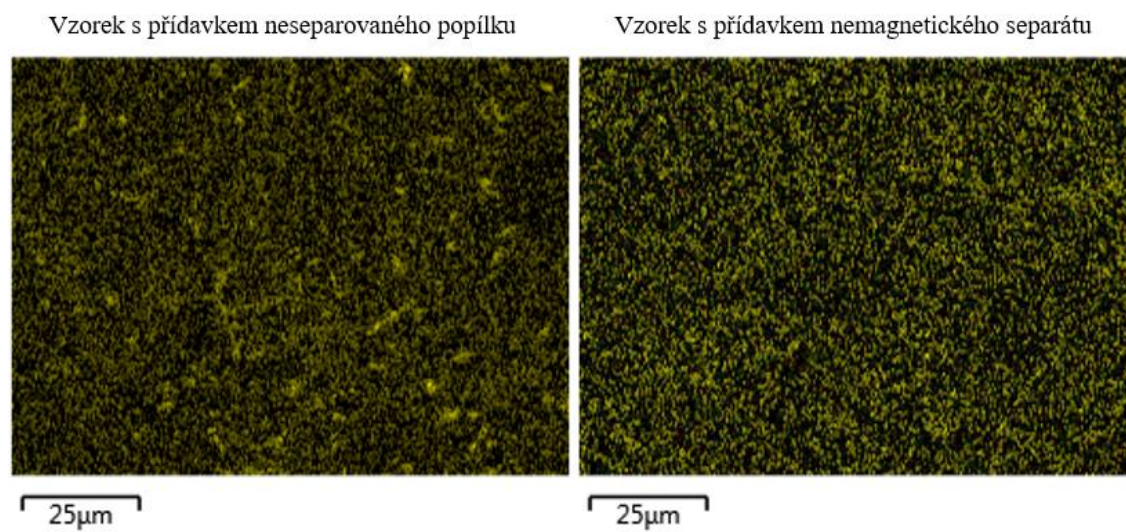
Prvek	[%]	[mol. %]
O	48,37	61,87
Al	37,3	28,29
Si	12,6	9,18
Ti	0,44	0,19
Fe	1,29	0,47



Obr. 25: Vlevo: vzorek s přidavkem třikrát přečištěného nemagnetického zbytku s jehličkovou strukturou vzniklého mullitu, s absencí světlých žil s obsahem železa; vpravo: snímek barevné prvkové mapy dokumentující prvkové rozložení ve vzorku s přidavkem třikrát přečištěného nemagnetického zbytku, žlutá – železo, modrá – křemík, červená – hliník.



Obr. 26: Vzorek s přísávkem tříkrát přečištěného nemagnetického separátu.



Obr. 27: Barevná prvková mapa porovnávací výskyt železa (žlutá).

5 ZÁVĚR

Tato práce se zabývá magnetickou separací popílku a aplikací produktů separace v žárovzdorné keramice. Z výsledků provedených magnetických separací vyplývají tato zjištění:

- Magnetické pole vytvářené pomocí permanentního NdFeB magnetu, se jeví jako vhodný koncept magnetického zařízení.
- Suchou nízkointenzitní magnetickou separací lze efektivně separovat jenom popílek zbavený vlhkosti.
- Magnetická separace je velice efektivní, pokud magnetické pole působí na separovaný materiál ve stavu volném pádu.
- Nejvyšší výtěžnosti magnetického separátu dosáhneme při nastavení laboratorního separátoru na tyto hodnoty:
 - vzdálenost umístění vibračního skluzu 2 cm od povrchu separačního válce v jeho vodorovné ose
 - výška umístění vibračního skluzu 4 cm nad vodorovnou osou separačního válce
 - 90° úhel polohy magnetu vůči svislé ose separačního válce
- Magnetickou separací se mění vlastnosti a složení popílku.

Magnetickou separací lze tedy naakumulovat magnetickou frakci částic bohatých na železo. Extrakcí feromagnetických částic z popílku EME klesne jeho objemová hmotnost o přibližně 7 %. Magnetický separát má užší distribuci velikostí částic s maximem kolem 100 μm a absentuje frakce částic menší než 10 μm .

Z prvkového a mineralogického složení vyplývá, že dochází k zakoncentrování železa v magnetickém separátu a snížení jeho koncentrace v nemagnetickém separátu.

Na základě měření vykonaných na žárovém mikroskopu můžeme tvrdit, že chování neseparovaného popílku a jeho nemagnetického separátu je s rostoucí teplotou přibližně stejné. Rozdíl v žárovzdornosti se dostavuje až při 1550 °C, kdy se tělísko z neseparovaného popílek začíná deformovat, zatímco nemagnetický separát si díky nižší koncentraci železa zachovává svůj tvar. Pro další charakterizaci byla omezením nejvyšší možná dosažitelná teplota žárového mikroskopu. Magnetický separát, ve kterém je zakoncentrované železo se taví už při 1380 °C.

Co se týče aplikace produktů separace v žárovzdorných materiálech, použitelným je nemagnetický separát, který díky sníženému obsahu železa odolává vysokým teplotám lépe než neseparovaný popílek. Vzorky s přidavkem separátů po výpalu mění barvu na základě různé koncentrace železa.

Z XRD analýzy vzorků po výpalu je zřejmé, že vzorky jsou tvořeny zejména mullitem a amorfní fáze tvoří jen velice malou část.

Skenovací elektronová mikroskopie prokázala, že magnetickou separací dochází k snížení obsahu železa. U vzorku s přidavkem přečištěného nemagnetického zbytku absentují fáze tvořené hlavně železem a titanem.

Magnetická separace může v budoucnu zaujmout důležitou roli v procesu zhodnocování popílku. Hmotnostní pokles díky magnetické separaci může snížit náklady na přepravu popílku. Magnetický separát bohatý na magnetit, by mohl sloužit jako částečná náhrada železonosných rud v procesu výroby železa, má potenciální využití zejména ve výrobě těžkých tepelně akumulárních betonů a keramických materiálů používaných v průmyslových tepelných agregátech k rekuperaci tepla nebo

například jako akumulční prvky domácích kamen a pecí. Nemagnetický separát díky své zvýšené žáruvzdornosti má potenciál ve výrobě žáromateriálů.

LITERATURA

- [1] ROUBÍČEK, Václav. *Uhlí: zdroje, procesy, užití*. Ostrava: Montanex, 2002. Odborné publikace. ISBN 80-722-5063-9
- [2] FEČKO, Peter. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2003. ISBN 80-248-0327-5.
- [3] BALÁŘ, Marek, Martin LISÝ, Jiří MOSKALÍN. Kotle: 2. část. TZB-info: stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov [online]. 2012 [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <http://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>
- [4] FECKO L.: *Hodnotenie vlastností kompozitov na báze popolčiekov pre ich využitie v cementobentónových krytoch vozoviek*. TU Košice 2009.
- [5] *Popílek a jeho použití do betonu* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: https://s3.eu-central-1.amazonaws.com/uploads.mangoweb.org/shared-prod/svcement.cz/uploads/2016/06/popilek_a_jeho_pouziti_do_betonu.pdf
- [6] Lederová, Jaroslava. *Využití průmyslových odpadních materialu při výrobě stavebních hmot*. *Časopis stavebnictví* [online]. 2008 č. 4 [cit. 05.03.2019]. dostupné z [tp://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-pri-vyrobe-stavebnich-hmot_N753](http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-pri-vyrobe-stavebnich-hmot_N753)
- [7] KEJÍK, P. *Rozpustnost elektrárenských popílku ve vysoce alkalickém prostředí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 41 s. Vedoucí bakalářské práce: Ing František Šoukal, Ph.D.
- [8] BAYER, P.: *Vliv popílku na vlastnosti cementových malt*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 70 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Pavel Šiler, Ph.D.
- [9] Šiler, Pavel, Bayer Petr, Sehnal Tomáš, Kolářová Iva, Opravil Tomáš, Šoukal František. (2015). Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials*. 78. 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.032.
- [10] Energosádrovec. *SiloTransport* [online]. [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <http://www.silotransport.cz/energosedrovec><http://www.cezep.cz/cs/vedlejsi-energeticke-produkty/energosedrovec>
- [11] WEIGLOVÁ, J. *Možnosti využití energosádrovců a druhotných surovin obsahujících sířičitany pro přípravu kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 69 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [12] SOKOLÁŘ, Radomír a Martin NGUYEN. *Vlastnosti fluidních elektrárenských popílku s ohledem na jejich použitelnost ve výrobě pálených staviv* [online]. 31.12.2018 [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <https://stavba.tzb-info.cz/cihly-bloky-tvarnice/18458-vlastnosti-fluidnich-elektrenskych-popilku-s-ohledem-na-jejich-pouzitelnost-ve-vyrobe-palenyh-staviv>
- [13] MICHALÍKOVÁ, Františka, V. JACKO, M. SISOL a I. KOZÁKOVÁ. Úpravnícke technológie získavania úžitkových zložiek z tuhých odpadov zo spaľovania uhlia v elektrárnach. *Acta Montanistica Slovaca* [online]. 2005, 10(mimoriadne č.1), s. 49-55, [cit. 2019-05-19]. ISSN 1335-1788.
- [14] MICHALÍKOVÁ, F., Floreková L. a Benková M. *Vlastnosti energetického odpadu – Popola*. TU FBERG Košice, 2003. ISBN 80-8073-054-7.

- [15] MICHALÍKOVÁ, Františka. Energetical fly ashes – separation and utilization of metallic valuable components. *Acta montanistica Slovaca* [online]. TU Košice, 2000, 5(4), 343-348 [cit. 2019-05-19]. ISSN 1335-1788. Dostupné z: <http://actamont.tuke.sk/pdf/2000/n4/2michalikova.pdf>
- [16] OBERTEUFFER, J. Magnetic separation: A review of principles, devices, and applications. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1974, 10(2), 223-238. DOI: 10.1109/TMAG.1974.1058315. ISSN 0018-9464. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/1058315/>
- [17] DRZYMALA, J. *Mineral processing: Foundations of theory and practice of minerallurgy*. Wroclav, 2007. ISBN 978-83-7493-362-9.
- [18] *Magnetické bubny* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.magsy.cz/24792-magnetice-bubny>
- [19] *Magnetický bubnový separátor: flexibilní řešení* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.ife-bulk.com/cs/Magnetick%C3%A1-technika/magneticky-bubnovy-separator.html>
- [20] *Bubnové magnetické separátory* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.wamag.cz/produkty/bubnove-magneticke-separatory>
- [21] *Magnetické válce* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <http://www.magsy.cz/26245-magneticke-valce>
- [22] SVOBODA, Jan. *Magnetic techniques for the treatment of materials*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2004. ISBN 14-020-2107-0.
- [23] LACH, Vladimír. *Keramika*. 3. vyd. Brno: Nakladatelství VUT Brno, 1992, 172 s. ISBN 80-214-0332-2.16.
- [24] BUDNIKOV, Petr Petrovič. *Technologie keramiky a žárovzdorného zboží*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1960, 597 s.
- [25] KUTZENDÖRFER, Jaroslav a František TOMŠŮ. *Žárovzdorné materiály*. Vyd. 1. Praha: ČSVTS -Silikátová společnost České republiky, 2008, 99 s. ISBN 978-80-02-02076-9.
- [26] BLÁHA, Vladimír a František KALAVSKÝ. Aplikácia suchých separačných metód pre znižovanie obsahu zvyškov nespáleného uhlia a separácie Fe z čiernouhoľných popolčiekov. *Acta Montanistica Slovaca*. 2008, 13(2). ISSN 235-240.
- [27] DUFKA, Amos a Jan NOVÁK. *Laboratorní experimentální metody*. Brno: VUT, 2007, 155 s.
- [28] ŠIMEK, MICHAL, VERONIKA GRÜN WALDOVÁ a BOHUMIL KRATOCHVÍL. Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení. *Chemické listy* [online]. 2014, (108), 50-55 [cit. 2019-05-15]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.w.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_50-55.pdf
- [29] *Rentgenové spektrometry ED-XRF - PRINCIP* [online]. [cit. 2019-05-11]. Dostupné z: <https://www.bas.cz/rentgenove-spektrometry/xrf-rentgenove-spektrometry.php>
- [30] SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE [online]. In: Univerzita Palackého v Olomouci: Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: http://www.rcptm.com/wpcontent/uploads/2015/12/vp2_Katalog_RCPTM_sem_cs.pdf

- [31] KOPECKÁ, Jitka. Laboratoř charakterizace nano a mikrosystémů: Elektronová mikroskopie [online]. In: . [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/EM.pdf?redirected>
- [32] *Magnetický bubnový separátor MBS* [online]. In: . [cit. 2019-05-18]. Dostupné z: <http://vvvmost.cz/magneticky-bubnovy-separator-mbs/>

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

E – energie soustavy

E_k – kinetická energie

E_p – potenciální energie

EME – power station Mělník, elektrárna Mělník.

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

XRD – rentgenová difrakční analýza

XRF – rentgenová fluorescenční spektrometrie